АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

11
ВЫПУСК

НОЯБРЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗИНА В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ

А. И. Финкельштейн и В. И. Заграничный

Литературные данные по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области производных симметричного триазина очень ограничены. Наиболее подробно изучены спектры поглощения меламина (2, 4, 6-триаминотриазин) и циануровой кислоты [1—4] (2, 4, 6-триокситриазин) в связи с исследованием таутомерии этих молекул в растворе.

Так, в работе [1] показано, что циануровая кислота в водном растворе существует в виде двух таутомерных форм (окси- и оксоформы). В щелочном растворе преобладает первая из этих форм, в кислом — вторая. Аналогично для меламина было установлено [2], что в кислой среде он находится в аминной форме, а в щелочной — в иминной. Константа диссоциации меламина как основания была определена равной $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ [3].

При исследовании спектров поглощения меламина и его производных [4] была обнаружена полоса в области 2800—3400 Å, наличие которой, по мнению авторов [4], указывает на аналогию в строении меламина и бензола.

В настоящей работе приводятся спектры поглощения несимметричных производных триазина*— аммелина (2,4-диамин-6-окситриазин) и аммелида (2-амино-4, 6-диокситриазин), а также спектры поглощения продуктов термического разложения меламина.

Исследование производилось при помощи кварцевого спектрографа Q-12. В качестве источника света использовалась ртутная лампа ПРК-2, дающая значительный фон и большое число слабых линий в области 220—400 mμ. Интенсивные линии ртути не использовались, так как всегда давали на снимках почернения, попадавшие в область передержек.

Для ослабления света использовался секторный диск переменного раскрытия. Интенсивность поглощения определялась визуальным сравнением по методу «точек равного почернения». Для расчета использовался закон Бугера — Бэра

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcd},$$

где I и I_0 — интенсивность света, прошедшего через слой вещества и падающего на поверхность вещества, k — коэффициент поглощения, c — концентрация, d — толщина слоя. В качестве примера на рис. 1 приводится спектр поглощения аммелина в % NaOH с отметкой точек равного почернения.

Кривые спектрального поглощения аммелина и аммелида приведены на рис. 2 и 3.

Как видно из сопоставления рис. 2, 3 и 4, общий характер спектров поглощения аммелина и аммелида аналогичен меламину и циануровой кислоте, что свидетельствует о близости молекулярного строения. Зависимость характера спектров поглощения от кислотности среды в данном случае аналогична меламину и циануровой кислоте. Это может быть связано с наличием таутомерных форм. В случае аммелида изменение характера

* Аммелин и аммелид были получены В. Г. Григоровой гидролизом меламина с разделением этих продуктов дробным осаждением с перекристаллизацией. Анализ на азот дал для аммелина 54,7% (вычислено 55,1%), для аммелида 43,7% (вычислено 43,0%). Некоторые образцы аммелина и аммелида представлены нам Г. В. Заваровым.

спектра поглощения в зависимости от кислотности среды подобно из менению, наблюдающемуся в случае циануровой кислоты, что, по видимому, указывает на наличие таутомерного равновесия:

I ⇄ II

Значительный интерес представляет исследование спектров поглощения продуктов термического разложения (дезаминирования) меламина, поскольку вопрос о молекулярном строении этих соединений является со-

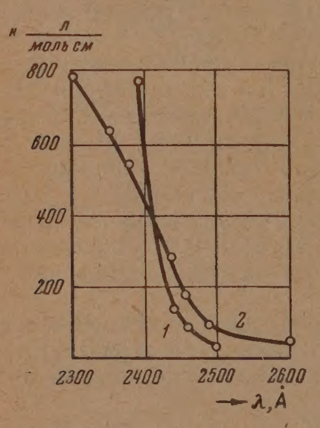


Рис. 2. Спектры поглощения аммелина. *1* — в кислой среде (2% HCl); *2* — в щелочной среде (5% NaOH)

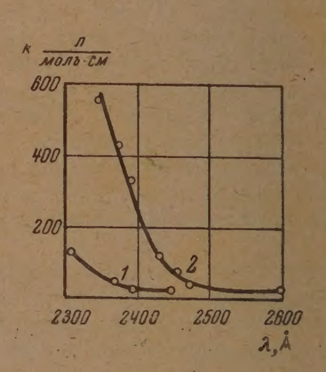


Рис. 3. Спектры поглощения аммелида. *1* — в кислой среде (2% HCl); *2* — в щелочной среде (5% NaOH)

вершенно открытым. Обычно считают, что термическое разложение иде по схеме:

$$\text{меламин} \xrightarrow[-NH_3]{} \text{мелам} \xrightarrow[-NH_3]{} \text{мелем} \xrightarrow[-NH_3]{} \text{мелон}$$

Согласно этой схеме первым продуктом термического разложени меламина является мелам. Другим методом его получения является разло жение тиоцианата аммония при температуре 300°С. При этом одновременн получается мелем, который отделяется от мелама путем растворени последнего в горячем концентрированном растворе KOH [5].

Молекулярное строение мелама, мелема и мелона обычно [6] изобр жают формулами:

Мелам III

Мелем IV

Мелон V

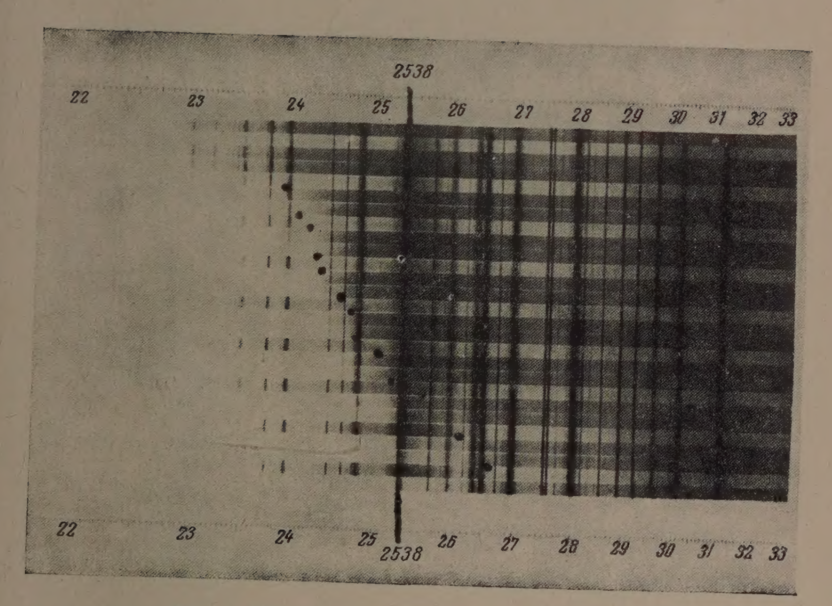
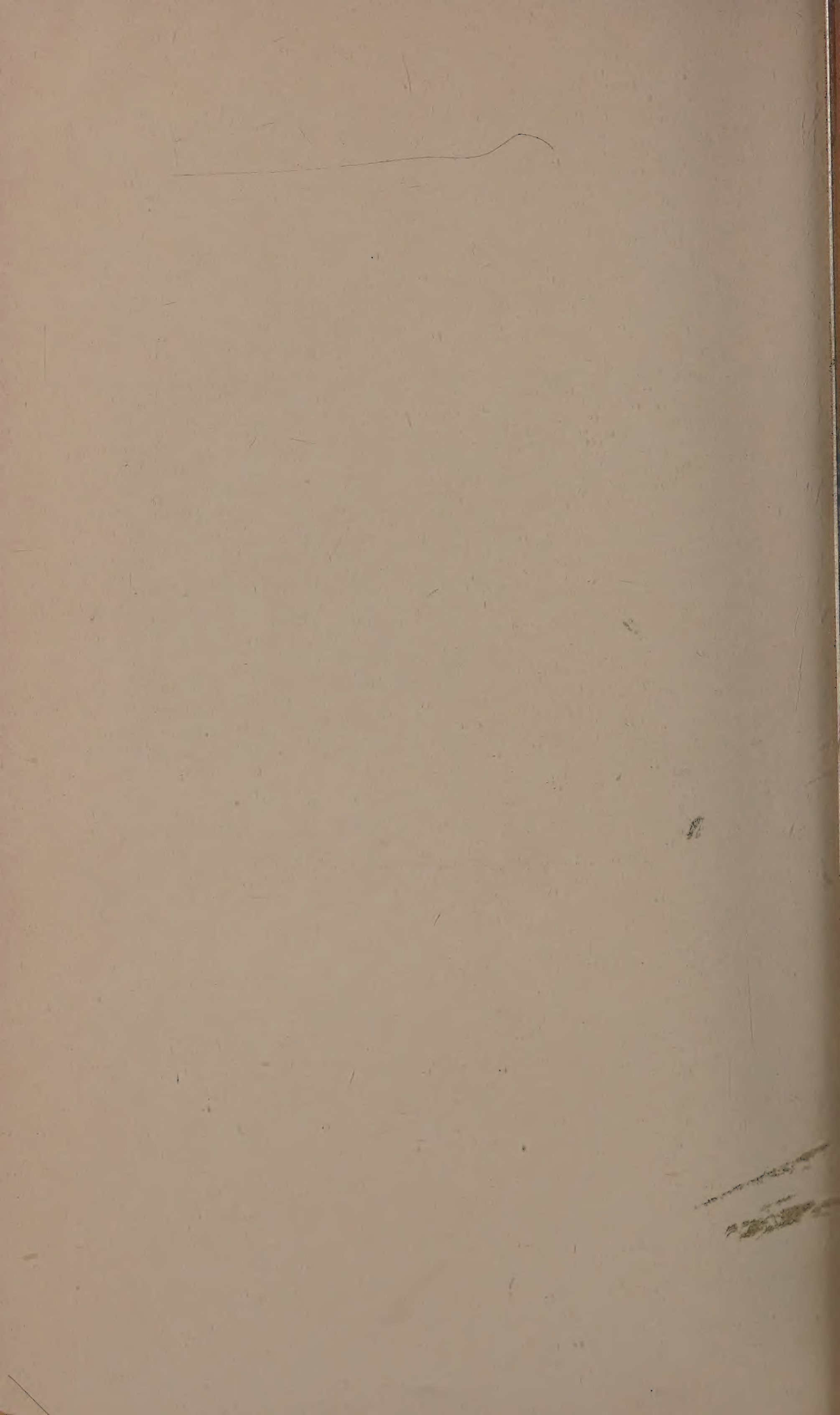


Рис. 1. Спектрограмма аммелина в 5% NaOH



Возможно также в пределах этой теории, что выделение аммиака идет счет образования цепевидных молекул.

Редеман и Лукас [7] приписывают мелему структурную формулу (VI):

Мелем
VI

рактерной особенностью которой является наличие сложной системы пряжения $C=N$ связей. С точки зрения этих авторов, мелам описывается рмулой (III), а мелон представляет собой продукт объединения несколь-х молекул (VI) через посредство аминных мостиков.

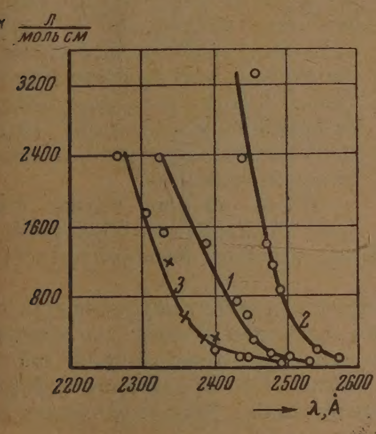


Рис. 4

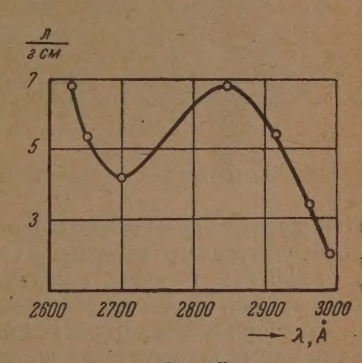


Рис. 5

с. 4. Спектры поглощения меламина и циануровой кислоты. *1* — меламин в щелочй среде (5% NaOH); *2* — меламин в кислой среде (2% HCl); *3* — циануровая кислота в щелочной среде (5% NaOH)

с. 5. Спектр поглощения первого продукта дезаминирования в щелочной среде (5% NaOH)

Если допустить, что первому продукту дезаминирования меламина ответствует структурная формула (III), то спектр поглощения этого щества должен быть подобен спектру поглощения меламина ввиду оттствия сопряжения. Аналогичные соображения могут быть высказаны носительно спектров поглощения веществ (IV) и (V), так как и в этих учаях не будет иметь места взаимодействие *p*-электронов двух трииновых колец.

Если принять теорию Редемана и Лукаса, то следует ожидать резкого зличия в спектрах поглощения мелема и мелона.

Для выяснения того, насколько правильно отражают эти теории дейвительное строение продуктов дезаминирования меламина, нами были отографированы спектры поглощения различных продуктов терми-еского разложения меламина.

Первый продукт дезаминирования меламина был получен нагреванием ерекристаллизованного меламина до 340—350° С. При этом довольно

энергично проходит процесс дезаминирования, который заканчивается через 1,5—2 часа. Образовавшийся продукт почти на 50% состоит из меламина, не вступившего в реакцию. Тщательной промывкой непрореагировавший меламин отделялся от остальной массы вещества. Полученное вещество являлось неоднородным. Одна часть растворялась в горячей щелочи и выпадала в осадок при охлаждении, другая — не растворялась при действии горячей щелочи.

Растворимость в кислотах части вещества, перешедшей в щелочной раствор, меньше, поэтому оно выпадало при подкислении в осадок. Поскольку свойства полученного вещества со ответствуют свойствам мелама можно было предположить, что по лученное вещество и есть мелам

Спектр этого продукта показа на рис. 5.

Для того чтобы окончательн доказать, что полученный спект соответствует спектру мелама, м приготовили это вещество путе разложения роданистого аммони при температуре 280° С с после дующим разделением полученны продуктов, как описано в литера туре [5]. Спектр мелама оказалс совершенно идентичным спектр полученного продукта дезамини рования меламина.

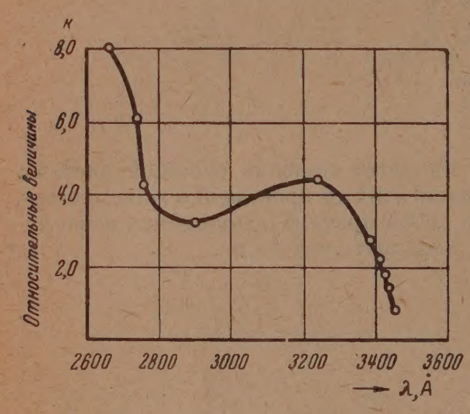


Рис. 6. Спектр поглощения второго продукта дезаминирования в щелочной среде (5% NaOH)

Нами получен также спект (рис. 6) продукта, образующегос при дезаминировании меламина при более высоких температурах (450-500°С).

Как видно из рис. 5, спектр первого продукта дезаминирования (мелама резко отличается от спектра меламина наличием полосы поглощения $\lambda_{макс} = 285$ mμ. Отсюда следует, что в меламе имеется более сложна система сопряженных связей, чем в меламине. Это противоречит форму (III), где сопряжение нарушено аминным мостиком. Более приемлемы пре лагаемые нами структурные формулы:

NH₂—C(=N—C(NH₂)=N—)...

Кривая поглощения (рис. 6) второго продукта дезаминирования (м лема) показывает дальнейший сдвиг поглощения в сторону еще более дли ных волн ($\lambda_{макс} = 319$ mμ), что противоречит формуле (IV) и согласует с формулой (VI).

Хотя нам не удалось получить спектр поглощения конечного продук дезаминирования (мелона) из-за его нерастворимости, желтая окрас этого вещества указывает на дальнейший сдвиг поглощения в длинново новую область и, следовательно, на дальнейшее усложнение системы с пряженных связей, что не согласуется с представлением Редемана и Лу са о строении мелона в виде циамеллуровых ядер (VI), соединенн аминными мостиками.

Резкое различие в спектрах поглощения меламина и продуктов е термического разложения позволяет применить спектральный анал

для количественного и качественного определения этих веществ в техническом и продажном меламине.

Исследования показали, что даже в меламине первого сорта содержатся примеси продуктов дезаминирования.

Следует отметить, что влияние этих веществ на процесс смолообразования при получении меламинформальдегидных пластмасс не изучено.

ВЫВОДЫ

1. Получены спектры поглощения в ультрафилетовой области аммелина и аммелида в щелочном и кислом растворах.
2. Получены спектры поглощения в ультрафиолетовой области продуктов термического дезаминирования меламина и результаты сопоставлены с имеющимися теориями молекулярного строения этих веществ.

Поступила
6.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Agallidis, H. Fromherz u. A. Hartmann, Ber., 71, 1391, 1931.
2. J. M. Klotz a. T. Askounis, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 801, 1947.
3. J. K. Dixon, N. T. Woodbery a. G. W. Costa, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 599, 1947.
4. G. W. Costa, R. C. Hirt a. D. J. Salley, Journ. Chem. Phys., 18, 434, 1950.
5. A. Gams, G. Widmer, W. Fisch, Brit. Plastic, 14, 508, 1943.
6. А. Ф. Фокин, Химия цианамида и его производных, Петроград, 1920.
7. C. E. Redemann a. H. J. Lucas, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 842, 1940.

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А. А. Воробьев и А. Ф. Калганов

Экспериментально показано [1, 2], что электрическая прочность твердых кристаллических диэлектриков закономерно возрастает с увеличением химической устойчивости соединения. Электрическая прочность монокристаллов щелочно-галоидных солей растет с увеличением теплоты их образования [1]. Последняя для ионных кристаллов является мерой их химической устойчивости.

Для кристаллов твердых растворов щелочно-галоидных солей электрическая прочность растет с уменьшением теплоты, поглощенной при их образовании [2]. Известно, что устойчивость твердых растворов, как равновесных систем при различных температурах, зависит от теплового эффекта их образования. Изомерные смеси и твердые растворы, образованные из своих компонентов с положительным тепловым эффектом, остаются постоянными при понижении температуры. Наоборот, твердые растворы, образовавшиеся с заметным поглощением тепла, представляют неустойчивые системы при низких температурах и стремятся к распадению.

Обнаруженная закономерность соответствует общепринятому энергетическому представлению, согласно которому разрушение вещества наступает тогда, когда выделяется необходимая для этого энергия.

В свете этого представления естественно ожидать зависимость электрической прочности от физико-химических свойств и для жидких диэлектриков. Следствием электрического пробоя твердого диэлектрика является его разрушение — образование канала, который перестает быть заполненным веществом в твердом состоянии. В этом случае могут разрушаться связи твердого вещества, как химического соединения. Завершающим этапом электрического пробоя жидких диэлектриков является образование между электродами канала, заполненного парами диэлектрика. Испарение жидкости при пробое связано с разрывом межмолекулярных связей без разрушения молекулы. В этом случае следует ожидать увеличения электрической прочности жидкого диэлектрика с повышением температуры кипения жидкости, теплоты испарения жидкости, поверхностного натяжения, плотности, поляризационных сил и других величин, характеризующих межмолекулярные связи. Следует отметить, что снижение температуры кипения жидкости при уменьшении давления не должно влиять на пробивное напряжение, так как при наличии огромных сил поверхностного натяжения изменение внешнего давления не изменит существенно сил связи между молекулами. Действительно, в работах [3] и [4] показано, что для обезгаженных толуола и ксилола электрическая прочность не зависит от внешнего давления.

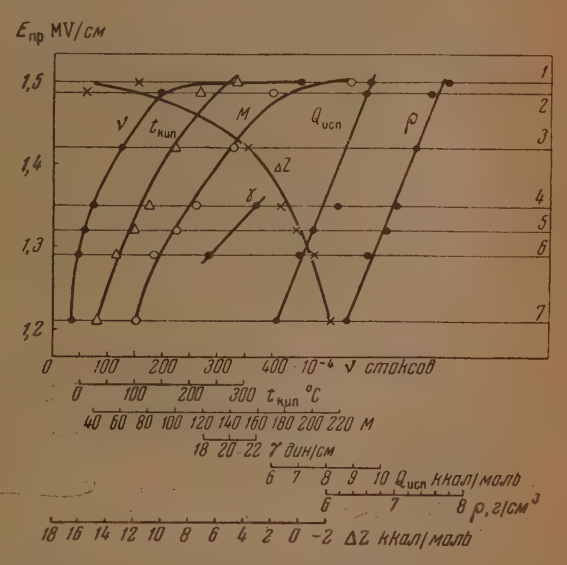
Если имеет место другой, энергетически менее вероятный процесс — разрушение химических связей — следует ожидать возрастания электрической прочности жидкостей с увеличением термодинамического, изобарного) потенциала, энергии связей в молекуле и других величин, характеризующих устойчивость химического соединения.

Сопоставление электрической прочности жидкостей с их физико-химическими свойствами может дать существенные данные для суждения о

природе явления пробоя жидких диэлектриков и научные основания для выбора материалов с высокой электрической прочностью.

Однако сопоставление электрической прочности жидких диэлектриков с их физико-химическими характеристиками до последнего времени не имело смысла, так как измеряемое пробивное напряжение жидкостей определялось не столько их химической природой, сколько различными вторичными явлениями, сопровождавшими пробой. Поэтому величина электрической прочности почти всех жидких диэлектриков технической очистки получалась одинаковой и не превышала нескольких сотен kV/см [5].

В последнее время получены более высокие ($>$1MV/см) значения измеренной электрической прочности жидкостей, приближающиеся к электрической прочности твердых диэлектриков [6, 7], причем значения электрической прочности каждой отдельной жидкости отличались друг от друга и являлись специфическими для отдельной жидкости. Так, Кроу, Брэгг и Шарбаух [6] получили для электрической прочности некоторых органических жидкостей — алифатических углеводородов — линейную зависимость от плотности.



Зависимость электрической прочности $E_{пр}$ жидких углеводородов от вязкости ν, температуры кипения $t_{кип}$, молекулярного веса M, поверхностного натяжения γ, теплоты испарения $Q_{исп}$, плотности ρ и термодинамического потенциала ΔZ: *1* — н-$C_{16}H_{34}$; *2* — н-$C_{12}H_{26}$; *3* — н-$C_{10}H_{22}$; *4* — н-C_8H_{18}; *5* — н-C_7H_{16}; *6* — н-C_6H_{14}; *7* — н-C_5H_{12}

Полученные высокие значения электрической прочности жидкостей дают основания считать, что в этих опытах пробой определялся не случайными или вторичными причинами, а связан с природой самой жидкости. Сопоставление электрической прочности только с плотностью жидкости, как это сделали Кроу и другие, не давало еще полного представления о влиянии физико-химических свойств диэлектрика на его прочность. Поэтому, используя данные Кроу и других, мы сопоставили электрическую прочность алифатических углеводородов с другими физико-химическими свойствами указанных жидкостей. На рисунке представлены построенные нами зависимости электрической прочности $E_{пр}$ жидких углеводородов от теплоты испарения $Q_{исп}$, температуры кипения $t_{кип}$, поверхностного натяжения γ, вязкости ν, молекулярного веса M и термодинамического потенциала ΔZ. Там же приведена зависимость электрической прочности от плотности ρ, полученная Кроу и другими.

Как видно из рисунка, наблюдается возрастание электрической прочности с увеличением указанных выше параметров, кроме изобарного потенциала ΔZ. С увеличением изобарного потенциала электрическая прочность падает. Известно также, что прочности связей атомов углерода С—С и атома углерода с атомом водорода С—Н для органических соединений в среднем постоянны [8].

Можно думать, что, вследствие указанного, величины, характеризующие прочность связей молекул данного гомологического ряда органических жидкостей, не определяют электрической прочности последних. Наоборот, с ростом величин, характеризующих межмолекулярные связи, электрическая прочность растет. Поэтому надо полагать, что в этом случае электрический пробой, вероятно, связан с преодолением межмолекулярных сил.

В общем случае можно предположить, что процесс пробоя начинается с разрушения межмолекулярных связей, более слабых по сравнению с внутримолекулярными, а затем с увеличением концентрации энергии в канале разряда может происходить разрушение и внутримолекулярных связей.

Интересно отметить, что зависимость электрической прочности $E_{пр}$ от теплоты испарения $Q_{исп}$ и плотности ρ, в наибольшей степени характеризующих межмолекулярные связи, близка к линейной, тогда как другие кривые имеют неравномерный наклон.

Данные физико-химических характеристик жидких углеводородов взяты из работ [9, 10 и 11].

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что электрическая прочность гомологического ряда предельных жидких углеводородов уменьшается с увеличением термодинамического (изобарного) потенциала ΔZ, характеризующего прочность связи химического соединения.

2. Установлено, что электрическая прочность этих же углеводородов увеличивается с ростом величин, характеризующих межмолекулярные связи в жидкостях.

3. На основании вышесказанного можно думать, что электрический пробой исследованных жидкостей связан с преодолением межмолекулярных сил.

Политехнический институт
Томск

Поступила
18. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская, Журн. физ. химии, 28, 1910, 1954.
2. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская и А. М. Трубицын, ДАН, 100, 1065, 1955.
3. А. Ф. Вальтер и О. В. Челюсткина, Журн. техн. физики, 6, 1900, 1936.
4. А. Ф. Вальтер и Л. Д. Инге, Журн. техн. физики, 1, 745, 1931.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Пробой жидких диэлектриков, ОНТИ, 1934.
6. R. W. Crowe, J. K. Bragg, A. H. Sharbaugh, Journ. Appl. Phys., 25, 392, 1954
7. W. D. Edwards, Journ. Chem. Phys., 20, 753, 1952
8. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.
9. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. III, Гостоптехиздат, 1951.
10. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1951.
11. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953.

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ. I

Х. Р. Рустамов, Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков

Изучением вопроса алкилирования бензола олефинами занимались ногие исследователи, среди которых значительное место занимают совет-кие ученые — А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин [1], Ю. Г. Мамедалиев 2], Ю. Л. Хмельницкий, А. И. Доладугин [3] и другие.

Однако при исследовании этого вопроса главное внимание уделялось пределению продуктов реакции вблизи равновесного состояния, кине-ика же реакции не изучалась; полученные результаты с динамической очки зрения не обобщались. Исключение составляет работа Е. И. Скрип-ика [4], изучившего, однако, лишь некоторые кинетические стороны этой еакции.

Отсутствие сколько-нибудь подробного исследования по кинетике столь ажного класса реакций, как алкилирование ароматических углеводоро-ов олефинами, и, в частности, по алкилированию бензола олефинами, обудило нас подробно изучить кинетику алкилирования бензола оле-инами. Мы провели измерения как в струевой, так и в статической становках.

В этой статье излагаются полученные данные по кинетике алкили-ования бензола пропиленом и н-бутиленом в струевой установке.

Исходные продукты

Пропилен получался дегидратацией химически чистого изопропилового спирта ад окисью алюминия при 380° С.

Полученный таким образом газ анализировался на аппарате Орса и содержал 7—98% чистого пропилена. Бензол брался химически чистый (свободный от тиофена).

Катализатором служила фосфорная кислота на пористом носителе. Из носителя ткачивали воздух, после чего приливали к нему раствор фосфорной кислоты. Носи-ель оставляли погруженным в раствор кислоты не менее чем на 3—5 час. После этого ислоте давали стечь, а пропитанный ею носитель помещали в воронку Бюхнера для тсасывания и сушили продуванием сухого, немного подогретого воздуха.

Количество кислоты, оставшейся на носителе, зависит от концентрации ее в рас-воре. В наших опытах катализатор изготовлялся в основном из 40%-ного раствора фос-орной кислоты (здесь и в дальнейшем процентное содержание фосфорной кислоты ано в пересчете на содержание P_2O_5). Количество кислоты на носителе определялось тмыванием ее с определенного количества катализатора водой до нейтральной реак-ии на метилоранж и последующим титрованием раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первые опыты проводились таким образом, что пропилен насыщался арами бензола и воды (которая необходима для поддержания постоян-ой концентрации кислоты на катализаторе), проходя через барботер, тем-ература которого поддерживалась постоянной в течение всего опыта.

Но этот метод оказался неудобным для наших целей, так как не поз-олял регулировать относительные количества реагентов. Поэтому в даль-ейшем мы пользовались установкой, позволяющей произвольно изме-ять количество и скорость подачи всех исходных продуктов. Схема этой становки показана на рис. 1.

Газ подавался из газометра *1*. Скорость газа измерялась реометром *2*. корость подачи бензола в смеситель *3* устанавливалась давлением воздуха

в сосуде *12*, которое регулировалось микровентилем *11*. Воздух, п ходя через капилляр *10*, собирался над бензолом в резервуаре *9* и теснял бензол в смеситель *3*.

Зная количество пузырьков воздуха, вытесняющих 1 мл жидкос и регулируя вентилем скорость подачи воздуха, можно достаточно то задать скорость вытекания жидкости. В нашей установке капилляр был такого диаметра, что для вытеснения 1 мл жидкости потребовал 250 пузырьков. Вытекание жидкости происходило достаточно медле и равномерно (до 5 мл/час). Для уменьшения влияния изменения уров жидкости на скорость ее вытеснения резервуар *9* с бензолом был соеди со смесителем капилляром *7* длиной 1,0 м.

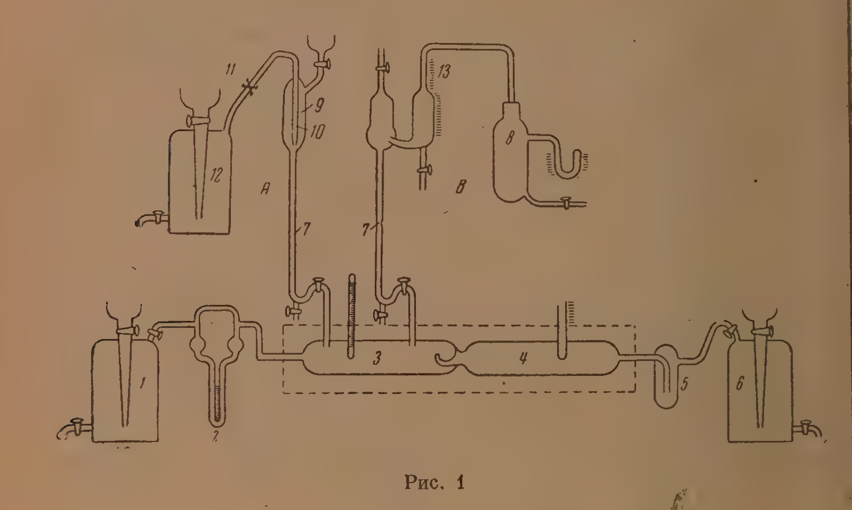


Рис. 1

Для регулировки скорости подаваемой воды вначале был примене способ *А*, аналогичный употреблявшемуся для бензола. Но он оказало неудобным, так как количество подаваемой воды в наших опытах должн было изменяться от 0,25 до 10 мл/час. Для этого необходимо был иметь очень тонкий капилляр, и число пузырьков для вытеснения 1 м воды значительно возрастало, а счет и регулировка их, особенно в слу чае скорости в 10 мл/час, становились почти невозможными.

Поэтому регулировку скорости подачи воды проводили при помощ давления, создаваемого в резервуаре *8*, объем которого (в нашем случа 2 л) значительно превосходил объем подаваемой жидкости, и поэтом давление в нем можно было считать постоянным в течение всег опыта (способ *В*)

Количество жидкости и скорость ее подачи рассчитывались по скоро сти падения уровня жидкости в капилляре *13*, диаметр которого был за ранее измерен и равнялся 1 мм.

В начале опыта в резервуаре *8* создавалось такое давление, которо обеспечивало нужную скорость подачи воды. В дальнейшем обе жидкост подавались при помощи давления. Все исходные продукты подавались смеситель *3*, где нагревались до температуры опыта, и затем оттуда смесь га зообразных продуктов попадала в реактор *4*, заполненный катализаторо Жидкие продукты реакции собирались в приемнике *5*, охлаждавшемс водой со льдом, а газообразные — собирались в газометре *6*. Скорост прохождения смеси продуктов над катализатором регулировалась ско ростью вытекания воды из газометра *6*. Жидкие продукты подвергалис разгонке, а газообразные анализировались на аппарате Орса.

Стабильность катализатора

Постоянство активности катализатора необходимо для получения оспроизводимых данных, а также для правильного учета влияния на скоость реакции таких факторов, как температура, количество кислоты и др.

Между тем, катализатор — фосфорная кислота легко меняет свою ктивность, а иногда, при несоблюдении всех необходимых мер предсторожности, практически полностью отравляется.

Вопрос об отравлении и промотировании кислотноосновных каталиаторов полностью еще не разработан. Здесь слово «отравление» мы упоребили для обозначения видимого уменьшения активности катализаора от опыта к опыту. Надо полагать, что уменьшение активности катаизатора связано прежде всего с переходом фосфорной кислоты из дной модификации в другую (активность фосфорной кислоты проходит ерез максимум при переходе из орто-формы в пиро- и мета-форму), образоанием менее активных комплексов с носителями и осмолением поверхости катализатора продуктами реакции. Нахождение активной концене рации кислоты и условий, при которых эта наивысшая активность сораняется постоянной, представляет большой технический интерес. Однако вторы, работавшие с кислотными катализаторами (фосфорная кислоа на носителе), не уделяли достаточного внимания этому важному факору.

Применяя этот катализатор для реакции алкилирования бензола олефинами, мы обратили особое внимание на поиски наиболее активной ормы катализатора и нахождение условий, обеспечивающих стабильость работы катализатора в этом активном состоянии.

Как известно, концентрация кислоты определяется упругостью пара оды над ней. Изменение упругости пара влечет за собой переход одной з форм кислоты в другую. Поэтому главным условием, обеспечивающим табильность данного состояния кислоты, является постоянная упругость ара воды над ней. В своих опытах мы всегда создавали вполне определенную упругость пара для каждой температуры, что достигалось проувкой катализатора воздухом, насыщенным требуемым количеством оды, до тех пор пока количество получаемой в приемнике воды не оставалось равным количеству подаваемой за определенное время.

Полученные данные приведены в табл. 1—7, причем в этих таблицах оличество пропилена и бензола даны в молях, количество воды p_{H_2O} — арциальное давление в миллиметрах рт. ст., продолжительность пыта t — в минутах, время контактирования τ — в секундах, процент ревращения α — по олефину, m — количество кислоты на носителе граммах, V — объем реактора в мл, k — константа скорости в $\frac{1}{\text{атм. сек}}$.

При вычислении времени контактирования за свободный объем приималась половина объема реактора, приведенного к 0° С. При этом не читывалось сжатие газов, вызванное реакцией. Ввиду малого процента ревращения и ввиду того, что в наших опытах один из исходных компоентов брался в избытке, сделанное нами допущение заметно не изменяет исленного значения константы скорости.

Константа скорости вычислялась по кинетическому уравнению для реакций второго порядка.

Анализируя вышеприведенные данные, можно заключить, что одним из птимальных условий, обеспечивающих активное и стабильное состояние осфорной кислоты, является соблюдение соотношения между упругоcтью пара воды и температурой, определяемое уравнением:

$$\lg P = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-3}}{T} + 8{,}45. \qquad (1)$$

Таблица 1

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 115 мл; количество кислоты 16,3 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
75	5	0,385	1,670	335	21,3	43,4	0,0338
75	5	0,605	1,670	220	11,3	22,5	0,0325
75	5	0,540	1,700	263	14,2	40,5	0,0515
75	5	0,385	1,750	88	5,0	24,4	0,0690
75	5	0,387	1,740	82	4,7	26,7	0,0755

Таблица 2

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 115 мл; количество кислоты 32,6 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
150	5	0,308	0,384	292	33,7	35,8	0,0336
150	5	0,345	0,570	183	16,0	10,2	0,0165
150	5	0,166	0,275	300	67,8	34,0	0,0110
150	5	0,333	0,610	136	14,4	6,9	0,0078
150	5	0,345	0,570	183	16,0	5,6	0,0072

Таблица 3

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 85 мл; количество кислоты 12,7 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
140	175	0,208	0,352	180	18,7	10,6	0,0124
140	142	0,291	0,675	350	22,2	17,2	0,0160
140	152	0,250	0,745	198	12,0	10,0	0,0149
140	146	0,167	0,417	155	16,1	8,7	0,0100
140	147	0,291	0,633	192	12,6	5,5	0,0095

Таблица 4

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 85 мл; количество кислоты 12,7 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
150	128	0,291	0,528	374	28,0	39,8	0,0595
180	205	0,250	0,500	314	21,0	27,4	0,0330
200	156	0,25	0,500	345	24,1	23,4	0,0216
200	160	0,208	0,621	250	15,5	15,0	0,0180
200	150	0,208	0,700	330	17,9	5,0	0,0025
200	162	0,208	0,510	340	60,0	0	0

Таблица 5

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 92 мл; количество кислоты 17,75 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
150	149	0,368	1,385	293	11,7	20,7	0,0350
170	118	0,338	1,384	240	11,5	25,5	0,0400
190	188	0,328	1,023	202	8,2	14 9	0,0340
210	190	0,118	0,565	180	12,4	0	0

Таблица 6

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 240 мл; количество кислоты 35,8 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
210	421	0,221	0,535	360	38,2	24,6	0,0242
210	395	0,214	0,555	360	41,0	26,2	0,0221
210	374	0,133	0,556	326	45,6	17,7	0,0269
210	372	0,141	0,379	342	63,5	13,7	0,0246
210	415	0,241	0,780	394	29,7	17,3	0,0200
210	436	0,220	0,642	395	28,3	18,9	0,0244
210	401	0,125	0,367	357	62,2	30	0,0176
210	397	0,106	0,310	300	62,2	31,4	0,0185
210	406	0,338	0,960	241	16,4	19,8	0,0185
210	408	0,338	0,950	251	16,4	14,8	0,0306
210	352	0,364	0,930	117	10,6	2,3	0,0230
210	352	0,354	0,900	118	10,6	3,5	0,0226

Таблица 7

Влияние упругости пара воды на стабильность катализатора фосфорной кислоты
Объем реактора 92 мл; количество кислоты 22,2 г

°C	p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	t	τ	α	k
210	470	0,218	0,488	254	9,6	16,2	0,0722
210	398	0,218	0,543	272	8,9	14,6	0,0403
210	410	0,152	0,321	408	17,6	3,2	0,0285
210	420	0,117	0,285	500	33,4	2,5	0,0022
210	395	0,205	0,493	180	35,0	0	0

Если упругость пара воды над кислотой будет меньше, чем вычисляемая из этого соотношения, то катализатор постепенно отравляется.

Отравление, наблюдаемое при недостатке воды, связано с изменением равновесия между отдельными модификациями фосфорной кислоты. Будем называть это явление необратимым отравлением. Таким образом, если в условиях опыта происходит частичное превращение ортофосфорной кислоты в метафосфорную, то катализатор практически необратимо теряет свою активность, так как обратный переход очень труден.

Однако достаточное количество паров воды в начале опытов полностью не гарантирует катализатор от отравления. Необходима дополнительная

продувка парами воды перед каждым опытом. Иначе активность катализатора от опыта к опыту падает, и катализатор выходит из строя, вероятно, вследствие осмоления. Вернуть катализатору активность можно новой продувкой парами воды.

В табл. 7 даются результаты опытов, проведенных при 210° С и упругости пара воды 400 мм. рт. ст., т. е. в соответствии с приведенным уравнением (1). Но, в отличие от других опытов, эти опыты проводились без предварительной продувки перед каждым опытом воздухом, насыщенным соответствующим уравнению количеством воды.

Как видно из табл. 7, активность катализатора от опыта к опыту в данном случае уменьшается, и, наконец, он практически полностью отравляется. Воспроизводимые данные более не получаются.

В дальнейшем в своих опытах мы старались избегать этих видов отравления, и опыты проводились следующим образом: перед каждым опытом катализатор в течение 2 час. продувался воздухом, содержащим нужное количество водяного пара, и, таким образом, упругость пара воды над катализатором отвечала указанному выше соотношению.

Определение состава продуктов реакции

В большинстве работ, посвященных каталитическому алкилированию бензола, состав продуктов определяется более или менее точной разгонкой, определением удельного веса и показателя преломления света.

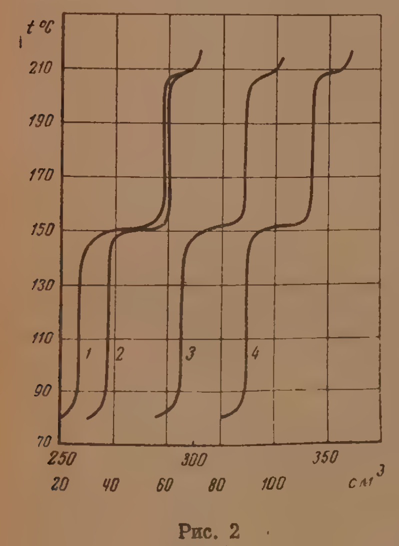


Рис. 2

Многие авторы ограничиваются выделением широкой фракции моноалкилпроизводных и совсем не интересуются составом более высококипящих фракций. Состав диалкилбензольных фракций обычно устанавливается при помощи окисления. При алкилировании наряду с основными продуктами (алкилатами) можно ожидать получения побочных продуктов благодаря полимеризации пропилена, изомеризации продуктов и т. д.

Полученную в наших опытах смесь жидких продуктов мы разгоняли на колонке в ~ 25 теоретических тарелок, фракции выше 170° собирали и затем вновь разгоняли на той же колонке. Кривая разгонки приведена на рис. 2. (Верхняя шкала на оси абсцисс относится к кривым *1*, *2*, *3*, нижняя к кривой *4*.)

В результате проведения серии опытов при 170—210° С и разгонки продуктов реакции мы получили ряд фракций. Для выяснения строения полученных продуктов часть смеси фракций, отогнанных при 170—230° С, подвергалась окислению щелочным раствором перманганата калия, другая часть смеси этих фракций окислялась азотной кислотой.

В случае наличия в окисляемой смеси гексилбензола должна образоваться бензойная кислота. Однако ни в одном опыте нам не удалось ее обнаружить. Следовательно, можно считать доказанным, что гексилбензола в окисляемой смеси не было.

При окислении перманганатом калия мы выделили кислоту с т. пл. 115—118° С. По литературным данным так плавится 4-изопропилбензойная кислота.

При окислении азотной кислотой была выделена кислота, не распла-

...шаяся до 300° С. Кипячением с метиловым спиртом, насыщенным газо...азным хлористым водородом, мы превратили кислоту в метиловый ...ир.

Выпавший осадок был дважды перекристаллизован из метилового ...рта и имел т. пл. 140° С. По литературным данным метиловый эфир ...ефталевой кислоты плавится при 141° С.

Таким образом окисление показало, что основным продуктом в окис...вшейся смеси был 1, 4-диизопропилбензол. Отсутствие 1, 2-фталевой ки...оты было доказано отрицатель...й реакцией при пробе с анили...м.

Опыт, проведенный в тех же ...ловиях с 1, 2-фталевой кислотой, ...л с анилином характерный оса...к соли (т. пл. 152° С).

Для контроля была взята ши...кая фракция (170—230° С) из за...ского продукта и окислялась ...отной кислотой.

Найдено, что и там основным ...одуктом является 1, 4-диизо...опилбензол.

Эту фракцию мы разгоняли на ...лонке в вакууме при давлении ... мм рт. ст. Были получены сле...ющие фракции, приведенные в ...бл. 8.

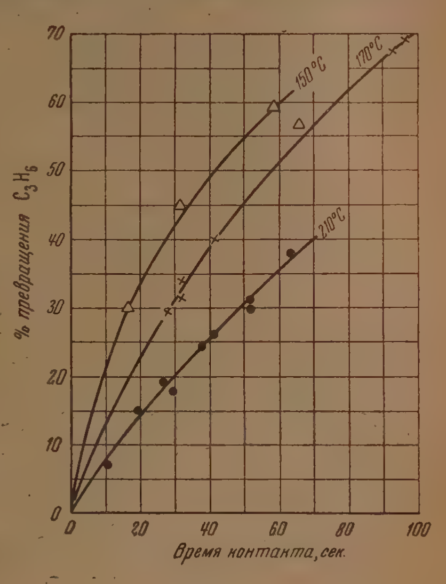


Рис. 3

Взяв формулу, приведенную в ...боте [5], связывающую темпе...ратуры кипения различных изо...ров диизопропилбензола с уп...ругостью пара, воспользовавшись ...и константами и подставив наше ...вление, мы получим температуры кипения для различных изомеров ...и 10 мм рт. ст.

Вычисленные таким путем температуры (табл. 8) соответствуют полученным нами при разгонке. И здесь фракция, полученная при 84° С (наибольшая по количеству), 1, 4-диизопропилбензол.

Таблица 8

Состав фракции

...мпература ...кипения $C_{экс}$	Объем в мл	n_D^{20}	Температура кипения (выч.)
78—80	24,0	1,4909	79,47° для *o*
84	46,0	1,4910	83,4° » *p*
94	5,2	1,4915	97° » *m*

Влияние температуры на скорость реакции

Для выяснения влияния температуры на скорость реакции опыты проводились при 150, 170, 190 и 210° С. Упругость пара воды соответственно ...ддерживалась равной 56,2; 110; 209; 400 мм рт. ст. Эти значения упру...сти пара отвечают смеси 95%-ной орто- и 5%-ной пирофосфорной кис...ты. Опыты велись при давлении, равном одной атмосфере, поэтому при ...ной и той же концентрации кислоты упругости паров исходных реаген...в уменьшались с повышением температуры.

Опыты при 150, 190 и 210° С проводились в реакторе, объем которого ...л 240 см³, а при 170° С — в реакторе на 250 см³. Соответственно коли...ство кислоты на катализаторе было 35,8 и 38,5 г.

Из приведенных данных видно (табл. 9 и рис. 3), что эффективная ...аблюдаемая) энергия активации близка к нулю.

Таблица 9

Влияние температуры на скорость реакции

p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	$\frac{C_6H_6}{C_3H_3}$	t	τ	α	k
				150° C			
61,5	0,208	0,775	3,72	300	58,2	59,0	0,0230
61,5	0,294	0,870	2,96	210	34,5	44,5	0,0273
56,0	0,254	0,740	2,91	365	70,8	56,6	0,0194
48,7	0,346	0,995	2,88	128	18,7	29,0	0,0273
						Ср. . . .	0,0231
				170° C			
154	0,208	0,666	3,21	150	28,4	29,2	0,0209
91	0,208	0,609	2,93	145	32,4	34,0	0,0206
100	0,104	0,350	3,36	240	95,5	69,0	0,0210
140	0,208	0,542	2,61	272	60,7	55,0	0,0251
101	0,146	0,434	2,98	300	92,2	67,5	0,0217
167	0,208	0,955	4,60	270	41,2	40,1	0,0215
108	0,208	0,700	3,36	160	31,4	31,0	0,0188
						Ср. . . .	0,0214
				190° C			
243	0,242	0,721	2,98	356	48,3	36,3	0,0175
216	0,250	0,722	2,89	358	50,0	31,7	0,0151
186	0,187	0,497	2,66	120	25,2	22,2	0,0190
193	0,336	0,970	2,88	240	21,6	19,8	0,0146
213	0,317	0,835	2,64	112	13,8	13,8	0,0224
211	0,319	0,970	3,04	115	12,2	13,1	0,0215
191	0,125	0,373	2,98	360	103,5	48,4	0,0124
193	0,106	0,316	2,98	300	100,5	45,1	0,0124
196	0,0333	0,181	5,42	120	89,2	56,2	0,0137
190	0,0563	0,181	3,22	180	69,2	44,7	0,0206
						Ср. . . .	0,0180
				210° C			
421	0,221	0,535	2,84	360	38,2	24,6	0,0242
395	0,214	0,555	2,59	360	41,0	26,2	0,0221
374	0,133	0,556	4,17	326	45,6	17,7	0,0269
372	0,141	0,379	2,69	342	63,5	13,7	0,0246
415	0,241	0,780	3,24	394	29,7	17,3	0,0204
436	0,220	0,642	2,92	395	28,3	18,9	0,0244
401	0,125	0,367	2,94	357	62,2	30,0	0,0176
397	0,106	0,310	2,93	300	62,2	31,4	0,0185
406	0,338	0,960	2,93	241	16,4	19,8	0,0306
408	0,338	0,950	2,89	251	16,4	14,8	0,0306
352	0,364	0,930	2,56	117	10,6	2,3	0,023
352	0,354	0,900	2,54	118	10,6	3,5	0,0226
						Ср. . . .	0,0243

Е. И. Скрипник [4] для эффективной энергии активации получает 000 кал/моль. Он работал с постоянной упругостью пара воды при раз- чных температурах. Скорость реакции повышалась вследствие одно- еменного увеличения и температуры, и концентрации кислоты. Со- асно данным Фонтана [6] 102,8%-ная фосфорная кислота при 183° С имеет ругость пара воды 30 мм рт. ст. Такая же упругость пара у 96,2%-ной ки- оты при 110,2° С. Согласно измерениям М. И. Винника [7], функция слотности при таком изменении концентрации кислоты равна 0,4 еди- цы. Согласно нашим измерениям, при таком изменении функции ки- отности константа скорости изменяется в 1,536 раза. Следовательно, фективная энергия активации, вызванная изменением концентрации слоты, равна

$$\frac{1,536}{4,1\cdot10^{-4}}\cdot4,575=17,5\ \text{ккал/моль},$$

е. это значение энергии активации совпадает со значением энергии ак- вации, найденным Е. И. Скрипником.

Следовательно, если в опыты Е. И. Скрипника внести соответствую- ие поправки на изменение концентрации кислоты, то у него эффективная ергия активации также близка к нулю.

Влияние различных факторов на характер продуктов реакции

Известно, что при алкилировании бензола олефинами, наряду с це- вым продуктом (моноалкилбензолом), образуются также полиалкил- нзолы. В условиях наших опытов при отношении бензола к пропилену, вном 3 : 1 и выше, основным продуктом является моноалкилбензол примесями диалкилбензола. При соотношении исходных продуктов 1 : 1 разуются также и твердые полиалкилбензолы. Представляет интерес йти условия максимального выхода моноалкилбензола при минимальном разовании полиалкилатов. С этой целью было изучено влияние различ- х факторов на выход и состав продуктов реакции.

Влияние процента превращения

Как мы уже упоминали, реакции алкилирования олефинами изучались очти во всех работах при состоянии, близком к равновесию. Хотя неко- рые авторы и проводили изучение этой реакции при различном вре- ни контактирования (различных объемных скоростях), но даже при инимальном времени контактирования процент превращения олефина ыл близок к равновесию. При дальнейшем увеличении времени контак- рования процент превращения исходного олефина оставался постоян- ым. Надо полагать, что в этих случаях реакция шла между продуктами акции.

Нас же интересует состав смеси продуктов реакции до установления равновесия, причем в первую очередь соотношение моно- и диалкил- нзола. Поэтому наши опыты велись в условиях, исключающих возмож- ость образования высших замещенных форм бензола.

Реакция образования моно- и диалкилбензолов мыслима как после- вательная, так и параллельная. В первом случае, т. е. если реакция оследовательна, диалкилбензол образуется из моноалкилбензола и лефина, тогда концентрация диалкилбензола должна увеличиваться мере увеличения процента превращения исходных продуктов, и при бoльших процентах превращения можно ожидать практически чистый оноалкилбензол.

Во втором случае, если реакции протекают параллельно, т. е. моно- диалкилбензолы образуются независимо друг от друга, прямо из нзола и олефина, при условии одинакового порядка реакции отно-

шения образующихся продуктов должны оставаться постоянными, нез висимо от процента превращения, т. е. с самого начала должно образ ваться значительное количество диалкилбензола.

В наших исследованиях процент превращения олефина изменялся с 10 до 60 (табл. 10 и 11 и рис. 4), однако соотношение моно- и диалки бензолов оставалось постоя ным, что указывает на то, ч реакции протекают паралле но, и реакции образовани моно- и диалкилбензолов име один и тот же порядок.

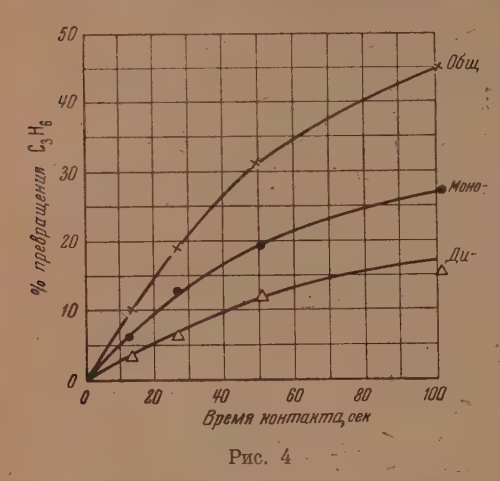


Рис. 4

Анализ экспериментальн данных, полученных при бол шем проценте превращени проведенный рядом авторов [8], тоже показал, что отнош ние моно- к диалкилбензо остается постоянным - незав симо от глубины реакци Надо еще отметить, что на э закономерность сами авторы обращали внимания, и ее мож обнаружить, обработав соотве ствующим образом их данны

Наряду с другими авторами мы также замечали наличие значител ного количества диалкилбензолов в самом начале реакции.

Постоянство констант скоростей, вычисленных по уравнению пара лельной бимолекулярной реакции, также подтверждает наше заключение о параллельности реакций.

Влияние температуры

Температура реакции является важным фактором, влияющим на состав образующихся продуктов. Имеющиеся в литературе данные показывают, что увеличение температуры до некоторого предела при прочих равных условиях благоприятствует выходу моноалкилзамещенных [3, 9].

Рис. 5

Мы изучали эту реакцию при температурах 150, 170, 190, 210° С и при различных отношениях бензола к пропилену. Полученные данные приве дены в табл. 11.

Как видно, в изученных нами пределах процент моноалкилбензол в алкильной фракции увеличивается с увеличением температуры, при для каждой температуры отношение моноалкилбензола к диалкилбензол остается постоянным при всех процентах превращения.

Влияние соотношения реагентов

Известно, что избыток бензола благоприятствует выходу монозаме щенных бензола. Этот фактор наиболее сильно влияет на состав продукто

Но такие исследования проведены с пропанпропиленовой фракцие крекинг-газа, и поэтому из них трудно сделать теоретические обобщени

Таблица 10

яние процента контактирования на соотношение получающихся продуктов для кции — $C_4H_8 + C_6H_6$; температура 210 С°; объем 240 мл; количество кислоты 35,8г

p_{H_2O}	C_4H_8	C_6H_6	$\frac{C_6H_6}{C_4H_8}$	t	τ в сек.	α	Моно (в молях)	Ди (в молях)	% моно
382	0,273	0,845	3,1	195					
440	0,190	0,745	3,92	170	17,7	16,9	0,0511	0,0395	56,5
354	0,294	0,995	3,38	250					
345	0,250	0,745	2,98	360					
377	0,208	0,620	2,98	300	34,6	23,4	0,0623	0,0460	57,5
367	0,208	0,620	2,98	300					
470	0,081	0,226	2,78	214					
397	0,119	0,281	2,37	302	49,5	22,1	0,0359	0,0267	57,5
456	0,101	0,281	2,78	302					
440	0,104	0,281	2,70	304					
456	0,125	0,355	2,85	306					
414	0,106	0,281	2,66	305	62,5	24	0,0308	0,0248	55,0
425	0,102	0,281	2,75	300					

Таблица 11

Влияние процента превращения и температуры на состав продукции

p_{H_2O}	C_3H_6	C_6H_6	$\frac{C_6H_6}{C_3H_6}$	τ	α	Моно (в молях)	Ди (в молях)	% моно
				210° C				
353	0,767	1,892	2,47	10,6	6,8	0,0258	0,0067	79,0
421	0,221	0,535	2,20	38,5	23,9	0,0322	0,0076	81,0
470	0,218	0,488	2,24	9,6	16,2	0,0251	0,0059	81,0
410	0,152	0,321	2,12	27,6	23,3	0,0213	0,0050	81,0
406	0,676	1,900	2,84	16,7	15,0	0,0676	0,0103	86,5
374	0,183	0,550	3,00	20,2	15,7	0,0222	0,0037	85,6
395	0,214	0,555	2,60	41,8	26,2	0,0400	0,0068	81,5
397	0,316	1,039	2,90	59,3	30,0	0,0752	0,0118	86,5
				190° C				
211	0,318	0,952	2,82	12,8	13,5	0,0466	0,0134	77,8
186	0,502	1,467	2,93	25,9	20,5	0,0645	0,0161	80,0
216	0,494	1,443	2,98	94,4	32,1	0,0967	0,0290	77,0
193	0,231	0,689	2,98	102,0	46,7	0,0625	0,0202	75,6
				170° C				
108	0,229	0,610	2,96	27,6	14,0	0,0212	0,0140	74,0
142	0,125	0,350	2,80	93,6	21,5	0,0150	0,0053	74,0
176	0,219	0,615	2,80	40,8	23,8	0,0322	0,0108	75,0
131	0,208	0,620	2,98	31,5	24,0	0,0179	0,0054	76,2
132	0,104	0,292	2,81	12,7	24,0	0,0179	0,0048	78,5
105	0,300	0,880	2,94	17,3	38,8	0,0710	0,0226	76,0
91	0,208	0,609	2,93	32,4	42,0	0,0417	0,0145	74,3
135	0,146	0,434	2,98	63,0	78,5	0,0574	0,0204	78,5
				150° C				
292	0,344	1,000	2,91	14,4	10,5	0,0301	0,0097	75,6
48,7	0,346	0,925	2,88	16,8	17,0	0,0580	0,0209	73,5
93,5	0,210	0,610	2,90	27,7	60,5	0,0402	0,0140	74,0
94,5	0,316	0,936	2,96	29,6	45,5	0,0580	0,0204	74,0
65,5	0,294	0,870	2,95	47,6	31,5	0,0716	0,0296	71,0
56,0	0,254	0,740	2,91	56,6	65,0	0,0788	0,0263	75,0
95,7	0,256	0,745	2,91	59,5	59,5	0,0835	0,0322	72,0

так как работа проделана не с чистым пропиленом, а со смесями, благ даря чему образовалась целая гамма продуктов.

Наши исследования мы провели в интервале отношений бензола к пр пилену от 1 : 1 до 7 : 1 при температурах 170 и 210° С. Отдельные опыт были проведены и при других температурах. Полученные данные прив дены в табл. 12 и на рис. 5.

Таблица 12

Влияние соотношения реагентов на состав продукта

№	t°C	C_6H_6	C_3H_6	$\frac{C_6H_6}{C_3H_6}$	α	Моно (в молях)	Ди (в молях)	Три (в молях)	% мо
77	170	0,333	0,333	1,00	24,4	0,0251	0,0134	0,0098	52,0
68	170	0,333	0,328	1,00	19,4	0,0215	0,0118	0,0064	54,0
Табл. 3,4	170	—	—	3,00	—	—	—	—	74,7
84	170	0,463	0,104	4,45	38,0	0,0263	0,0053	—	83,5
85	170	1,22	0,250	4,87	54,2	0,0935	0,0158	—	86,0
26	170	0,451	0,0835	5,40	60,0	0,0122	0,0011	—	92,5
25	170	0,97	0,167	5,80	69,0	0,0573	0,0048	—	92,0
27	170	1,57	0,250	6,29	43,5	0,0394	0,0027	—	93,5
24	170	0,875	0,125	7,00	41,8	0,0302	0,0018	—	94,5
71	210	0,333	0,328	1,00	12,5	0,0200	0,0080	0,0020	66,5
76	210	0,654	0,656	1,00	17,1	0,0685	0,0250	0,0062	69,0
7	210	0,677	0,336	2,03	32,8	0,0680	0,0212	—	76,5
11	210	0,321	0,152	2,12	23,2	0,0215	0,0051	—	81,0
9	210	0,498	0,218	2,24	16,2	0,0251	0,0059	—	81,0
Табл. 4	210	—	—	3,00	—	—	—	—	85,0
86	210	1,180	0,246	4,82	28,0	0,0546	0,0040	—	93,5
30	210	1,100	0,167	6,59	96,5	0,0129	0,0005	—	96,5

Из рис. 4. видно, что вначале увеличение моноалкилбензола с ро стом отношения бензола к пропилену идет очень быстро, а в дальнейшем приближаясь к 90%, значительно медленнее. Поэтому наиболее выгодно вести процесс при соотношении 5 : 1.

Дальнейшее же увеличение отношения не имеет смысла, так как су щественного увеличения количества моноалкилбензола не вызовет и толь ко лишь понизит производительность катализатора.

Влияние концентрации кислоты

Вопрос о влиянии кислотных катализаторов на соотношение полу чающихся продуктов, т. е. на направление реакции, представляет из вестный теоретический и практический интерес. По данному вопросу в литературе не имеется указаний общего характера, а только встречаются

Таблица 13

Влияние концентрации кислоты на соотношения получающихся продуктов

p_{H_2O}	$\frac{C_6H_6}{C_3H_6}$	α	Моно (в молях)	Ди (в молях)	% моно
60	2,85	44,5	0,0716	0,0996	71,0
51,5	2,91	56,5	0,0783	0,0263	75,0
50	2,88	16,8	000580	0,0209	73,5
94,5	2,96	29,6	0,0580	0,0204	74,0
98,4	2,90	27,7	0,0402	0,0140	74,0
96	2,91	59,5	0,0825	0,0322	72,0
296	3,0	21,9	0,0400	0,0171	70,0
290	2,91	14,4	0,0301	0,0097	75,6
305	2,97	26,0	0,0225	0,0091	71,0
299	2,98	40,8	0,0107	0,0053	67,5

ельные скудные экспериментальные данные, на основании которых дно делать какие-либо заключения.

Мы провели серию опытов при различной концентрации фосфорной ки-ты при 150° С, причем упругость пара воды над кислотой менялась 50 до 300 мм рт. ст., что соответствует изменению функции кислотно- на 0,44 единицы. Полученные результаты приведены в табл. 13.

Как видно из этих данных, изменение концентрации кислоты не влияет соотношение получающихся продуктов, т. е. не влияет на направление кции.

Ввиду параллельности реакции и одинаковости порядка реакции, иенение соотношений получающихся продуктов в связи с изменением центрации кислоты должно зависеть от характера изменения констант оростей образования моно- и диалкилата в зависимости от функции лотности. Из приведенных результатов вытекает, что в уравнении $k = aH_0+b$ (где k — константа скорости, H_0 — функция кислотности) ленное значение a для обеих реакций равно, различные значения имеет ль коэффициент b.

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения кинетики алкилирования бензола пропиле-м показано, что основными продуктами реакции являются изо- и p-ди-пропилбензол.

2. Описана струевая установка, позволяющая довольно точно регули-вать количество и скорость подачи двух жидкостей и одного газа.

3. Изучена кинетика реакции при четырех температурах (150, 170, , 210° С) и показано, что эффективная энергия активации близка нулю при постоянной концентрации кислоты.

4. Процент превращения исходных реагентов не влияет на соотноше- продуктов, т. е. образование изо- и диизопропилбензола идет па-ллельно.

5. Показано, что с увеличением температуры отношение изо- к диизо-опилбензолу увеличивается, оставаясь постоянным для каждой темпе-туры, независимо от общего процента превращения.

6. Изучено влияние отношения бензола к пропилену в пределах от 1 до 7 : 1 при температуре 170 и 210° С и показано, что по мере увеличе-я этого отношения растет выход изопропилбензола. Особенно резко зрастание идет до соотношения 5 : 1.

7. Показано, что изменение концентрации кислоты не влияет на соот-шение продуктов реакции.

Среднеазиатский политехнический институт

Поступила 4.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализатора в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, Гостоптехиздат, 1949.

Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, Азнефтеиздат, 1945.

А. И. Доладугин, Ю. Л. Хмельницкий, Труды ЦИАТИМ, вып. 1, 72, 1946; вып. 2, 78, 1946; Нефт. хозяйство, № 3, 44, 1944; № 10, 43, 1945.

Е. И. Скрипник, Труды Грозненского нефтяного ин-та, Сб., 6, 73, 1948.

F. W. Melpolder, J. E. Woodridge a. C. E. Headigton, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 935, 1948.

B. J. Fontana, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3348, 1951.

М. И. Винник, Кандидатская диссертация, 1952, Ин-т химической физики АН СССР.

W. N. Ipatiev a. L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., **38**, 400, 1946.

A. A. O' Kelly, L. Kellet a. P. Plucker, Ind. Eng. Chem., **39**, 154, 1947.

ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин

В работах одного из нас [1—3] было установлено, что внутримолек лярные водородные связи O — H...O = C или N — H...O = C, включе ные в молекулы с сопряженными связями, особым образом проявля себя в колебательных и электронных спектрах молекул. Было показан что в молекулах энольного изомера ацетилацетона, в димерах амидино карбоновых кислот [4] и т. п. валентные колебания групп O—H и N— характеризуются резко смещенными и сильно размытыми полосами. Э явление своеобразного проявления внутримолекулярной водородно связи, включенной в систему сопряженных связей, было объяснено те что в ее образовании, наряду с дипольным и акцепторно-донорным взаим действием, существенную роль играет непосредственное взаимодействие де формированного (в направлении $\sigma \rightarrow \pi$) электронного облака атома водород с π-электронным облаком атома кислорода группы C = O; в результа этого образуется дополнительный цикл с π-электронным взаимодействие Таким образом, возникшие изменения в π-электронном взаимодействии в од ном месте молекулы посредством π-электронного взаимодействия передаю ся на всю цепь атомов. Водородная связь в общем случае образуется з счет трех видов взаимодействий: дипольного, акцепторно-донорного [5] π-электронного взаимодействия [1,2].

$$E = E_д + E_а + E_\pi.$$

Образование водородных связей типа $\overset{R}{\underset{xx}{O}}$—H-----$\overset{R}{\underset{xx}{O}}$—H----- за счет ди польного и акцепторно-донорного взаимодействия сопровождается зна чительной деформацией σ-электронного облака связи O — H в направ лении более электроотрицательного атома (кислорода). Это приводит к не которому увеличению полярности связи. Увеличение дипольного момент метанола ($\Delta\mu = 0{,}18 D$), фенола ($\Delta\mu = 0{,}30 D$) и других в диоксановом раствор по сравнению с бензольным является прямым доказательством возрастани полярности связи O — H..., участвующей в образовании межмолекуляр ной водородной связи: O—H...O [6]. Параллельно с ростом величины отно сительного смещения частоты валентного колебания ($\Delta\nu$) связи O — H... наблюдается увеличение относительного изменения дипольного момента ($\Delta\mu$). Наши измерения интегральных интенсивностей полос валентных колебаний группы O — H и N — H (изатина, индиго, фенола, метилового спирта, 2-оксиантрахинона) показывают резкое их увеличение (5— 10 раз) при переходе от паров к жидкости или твердому состоянию. Значительное увеличение интенсивности полос валентных колебаний груп O — H, N — H, участвующих в образовании водородных связей (энергия которых определяется как сумма $E = E_д + E_а$), может быть объяснено не только увеличением дипольного момента связи при образовании водородной связи, но главным образом его изменением в процессе колебания.

Значительное возрастание производной дипольного момента по ядерной координате $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ в процессе колебания для X — H ... Y по сравнению

— H, повидимому, связано с линейным и симметричным характером ентных колебаний атомов цепи с водородными связями и принципом нка — Кондона. Здесь, как и в других аналогичных случаях при ебании, расстояние между тяжелыми ядрами X ↔ Y мало меняется, а стояние H ... Y уменьшается почти на столько, на сколько удлиняется – H. В таких условиях, естественно, происходит существенное измение величины эффективного заряда атома водорода. В комплексах с ородной связью с увеличением расстояния X — H ... водород нескольпротонизируется [5]. Следовательно, причинами снижения частоты ентного колебания связи X — H... является уменьшение электронной тности в связи в результате соответствующей ее деформации

—X ⟵ H----- при образовании водородной связи $—X^{-\delta} ⟵ H^{+\delta_1} ----Y^{-\delta_2}$

изменение эффективного заряда атома водорода в процессе колебания. азанными причинами можно объяснить особенности проявления (некоторое ньшение смещения, размытия и интенсивности) полос валентных колебаи групп O—D ... Другой тип водородной связи характеризуется преадающим значением π-электронного взаимодействия в ее образоии и определении ее природы. Природа такого типа водородной связи еделяется тем, что электрон атома водорода при известных условиях жет непосредственно участвовать во взаимодействии с π-электронами едних атомов и передавать это взаимодействие по системе «сопряженх» связей, что способствует обобществлению электронов в молекуле. лючение атома водорода в π-электронное взаимодействие молекулы провождается определенной деформацией его электронного облака и ответствующими энергетическими изменениями. Деформация электронго облака атома водорода в случае образования внутримолекулярной одородной связи с π-электронным взаимодействием должна существенно ичаться от той деформации, которую оно испытывает при образовании дородной связи, где дипольное и акцепторно-донорное взаимодействие рает решающую роль. Если в последнем случае электронное облако ома водорода испытывает одностороннюю деформацию в направлении ного («своего») электроотрицательного атома, то при образовании утримолекулярной водородной связи с π-электронным взаимодействием, видимому, происходит деформация электронного облака атома водорода

направлении обоих атомов кислорода O ⟵ H ----→ ²O (двухсторонся деформация, связанная с образованием цикла), что должно привести меньшему увеличению полярности связи или даже к ее уменьшению. формация электронной плотности в направлении атома $_1O$ увеличивает лярность связи, а деформация в направлении $_2O$ уменьшает значение рвой. В тех случаях, когда в силу структурных особенностей молекулы ом водорода вынужденно располагается на малых расстояниях от вто го атома кислорода $_1O$ — H — $_2O$ (как, например, в глиоксиме никеля), гда, повидимому, имеет место сильная деформация электронного облака ома водорода в направлении, перпендикулярном к связи ($\sigma \rightarrow \pi$). Плосстное расположение групп C = O и H — O или N — H в этих случаях особствует π-электронному взаимодействию в образовании водородной язи. В последнее время распределение электронной плотности атома дорода, участвующего в образовании водородной связи с π-электронным аимодействием, изучается рентгеновским и электронографическим медами. В работе Б. И. Вайнштейна [7] при электронографическом исследовании кристаллов дикетопиперазина обнаружена вытянутость пика отенциала атома водорода группы N — H в направлении связи к атому

кислорода, с которым он образует водородную связь. Этот факт авт истолковывает как результат вытянутости потенциальной ямы водоро группы N — H в направлении к атому кислорода. В свою очередь, расш рение или вытянутость потенциальной ямы атома водорода в направл нии атома, с которым он образует водородную связь, по нашему мнени является следствием одновременного участия деформированного электро ного облака атома водорода во взаимодействии с соседними атомами.

В работах [8, 9] по рентгеноструктурному исследованию кристалл бензойной и, соответственно, салициловой кислоты также делается выв о вытянутости электронного облака атома водорода группы $_1$O — H... вдоль связи, в направлении второго атома кислорода. Эти экспериме тальные данные подтверждают ранее высказанные одним из нас [1, представления о соответствующей деформации электронного облака атом водорода, участвующего в образовании водородной связи с π-электро ным взаимодействием. Весьма желательно изучение структурными мет дами распределения электронной плотности атома водорода, участвующе в образовании другого типа водородной связи. В этом случае следу ожидать отсутствия вытянутости электронного облака в направлении ат ма Y, с которым он образует водородную связь за счет дипольного и ак

цепторно-донорного взаимодействия X ←— H - - - Y

При образовании циклической (внутримолекулярной) водородно связи, включенной в сопряженную систему связей, электроны деформир ванной σ-связи — X — H... включаются во взаимодействие π-электроно всей молекулы. Поэтому к этим случаям применимы закономерности характерные для π-электронных систем. Принцип взаимодействия π-элек тронов с антипараллельными спинами состоит в том, что существующа максимальная энергия их взаимодействия с изменением числа соседей, и геометрического расположения и природы распределяется так, что усиле ние взаимодействия с одним из соседей приведет к ослаблению взаимодей ствия с другими. Принцип периодического взаимодействия электроно [9] исключает представление об образовании химических связей тольк парами электронов, а также их насыщаемость, сводящуюся только к парному насыщению спинов электронов. Затрата энергии на изменение энергети ческих состояний электронов окупается, повидимому, тем, что взаимо действие электронов (при известных условиях) с несколькими соседним атомами энергетически более выгодно. Взаимодействие ансамбля π-элек тронов с антипараллельными спинами (а не образование изолированных электронных пар) обусловливает стабилизацию соединений с сопряжен ными связями [10].

Из рассматриваемой модели водородной связи с преобладающим зна чением π-электронного взаимодействия можно сделать следующие выводы. Одной из причин, объясняющей снижение частоты валентного колебания группы O — H, в этом случае является значительное уменьшение электрон ной плотности в связи вследствие непосредственного участия электрона атома водорода в образовании связей с двумя соседними атомами кисло рода.

Из этой модели также следует, что полярность групп O — H (или во обще X — H), принимающих участие в ее образовании, должна увели чиваться меньше, чем в предыдущем случае, или даже может уменьшаться.

В этом случае в силу особенностей природы водородной связи и не линейности валентных колебаний атомов, участвующих в ее образовании изменение дипольного момента при колебании, повидимому, мало или имеет обратное направление $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} < 0\right)$ по сравнению с другим типом водородной связи. Следовательно, в инфракрасном спектре поглощения интенсивност

олосы группы O — H..., образующей внутримолекулярную водородную зязь с преимущественным значением π-электронного взаимодействия, олжна быть меньше интенсивности полосы O — H, участвующей в обраовании межмолекулярной водородной связи, где дипольное и акцепторо-донорное взаимодействие играют главную роль.

Константа диссоциации для групп O — H..., участвующих в образоании внутримолекулярных водородных связей с преимущественным знаением π-электронного взаимодействия, должна быть зачительно ниже онстанты диссоциации групп — O — H..., принимающих участие в обраовании межмолекулярных водородных связей, в которых дипольное и акепторно-донорное взаимодействия имеют решающее значение.

Далее из рассматриваемой модели следует, что полосы валентных олебаний групп O — H, участвующих в образованиии внутримолеулярных водородных связей с π-электронным взаимодействием, должны ыть не только сильно смещены в сторону длинных волн, но и сильно разлыты. В этом случае группа — X — H... непосредственно включается в -электронное взаимодействие всей молекулы. В силу этого взаимодейтвие связей X — H и H ... Y как между собой, так и с остальной частью олекулы (в таких случаях) должно быть наиболее значительным. Тогда заимодействие колебательных уровней связей X — H и H ... Y и их лияние на положение электронных уровней молекулы становятся сущетвенными. Поэтому поглощенная группой O — H ... энергия в виде кванта света будет интенсивно передаваться, рассеиваться внутри молекулы. Это приведет к сокращению времени жизни молекулы в возбужденном колебательном состоянии, что согласно соотношению «неопределенностей» $\tau\Delta E = h$ должно сопровождаться размытием полосы.

Идея о том, что размытие полосы валентного колебания группы X—H... может наблюдаться в отдельной связи X—H...Y, была высказана Б. И. Степановым в его предиссоциационной теории оптического проявления водородной связи [11]. В этой теории предполагается, что энергия, поглощенная связью O — H в виде светового кванта ($\nu = 3670$ см$^{-1}$), может быть безвозвратно передана связи O ... H, которая при этом может разорваться (диссоциировать). В предиссоциационной теории водородной связи в общем случае неправильно решается вопрос о «судьбе» энергии, переданной связью O — H на связь O ... H. Вопрос о «судьбе» переданной энергии нельзя правильно решить, если рассматривать взаимодействие O — H и O ... H изолированно от молекулы как целого и от особенностей ее химического строения.

В ассоциатах образуются цепи с водородными связями, в образовании которых принимают участие оба атома группы ... X—H ..., что способствует быстрому рассеянию поглощенной энергии по цепи.

Замечательным свойством внутримолекулярных водородных связей с π-электронным взаимодействием является то, что они способны принять на себя энергию, в несколько раз бо́льшую, чем та, которая требуется для их разрыва, и затем передать ее внутрь молекулы посредством π-электронного взаимодействия [12]. В процессе передачи и трансформации энергии более слабая водородная связь не рвется благодаря тому, что она в силу своей природы способна передать ее, а остальная часть молекулы, аккумулирующая энергию,— принять. Большим принципиальным вопросом является то, каким образом водородная связь (имеющая энергию диссоциации ~ 2000 см$^{-1}$) «разменивает» большой квант энергии ($\nu = 3670$ см$^{-1}$), принимаемый от соседней связи, и трансформирует его в энергию электронно-колебательного возбуждения молекулы. При выяснении этого вопроса, вероятно, будут вскрыты более глубокие причины размытия полос валентных колебаний групп, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с π-электронным взаимодействием. В тех случаях, когда внутримолекулярная водородная связь образуется без (или при слабом) участии π-электронов (гваякол, оксоктенол [13],

Таблица 1

Наименование соединения	ν (O—H) см⁻¹ внутримолекулярной водородной связи	ν (O—H...) см⁻¹ межмолекулярной водородной связи	ν (O—H) см⁻¹	ν (C═O...), участвующей в образовании водородной связи, см⁻¹	ν (C═O), см⁻¹	λмакс спектра поглощения в mμ по литерат. данным [18]	λмакс спектра флуоресценции в mμ по литерат. данным [18]
Антрахинон					1672	325	480
1-хлорантрахинон					1670		
2-хлорантрахинон					1670		
1,5-дихлорантрахинон					1668		
1,8-дихлорантрахинон					1672		
2-метилантрахинон					1670		
2-оксиантрахинон кристалл		3350		1650			
То же пары (290°)			3620(р)			375	450
1-оксиантрахинон кристалл	~3050(ш) (очень слабая)			1630	1670		
То же расплав (190—193°)	~3100(ш)						
То же пары (310°)	~3130(ш)					410	550
1,2-диоксиантрахинон (ализарин) кристалл	~3100(ш)	3380, 3435		1625, 1645			
То же пары (290°)	~3120(ш)		3625(р)				
1,4-диоксиантрахинон кристалл	~3100(ш)			1625			
То же расплав (200°)	~3150(ш)						
То же пары (260°)	~3150(ш)					480	550

Таблица 1 (*продолжение*)

Наименование соединения	ν (O—H) $см^{-1}$ внутримолекулярной водородной связи	ν (O—H...) $см^{-1}$ межмолекулярной водородной связи	ν (O—H) $см^{-1}$	ν (C = O...), участвующей в образовании водородной связи, $см^{-1}$	ν (C = O) $см^{-1}$	$\lambda_{макс}$ спектра поглощения $m\mu$ по литерат. данным [18]	$\lambda_{макс}$ спектра флуоресценции в $m\mu$ по литерат. данным [18]
5-диоксиантрахинон кристалл	~3100(ш)			1625			
о же пары (300°)	~3125(ш)						
,8-диоксиантрахинон кристалл	~3100(ш)			1625	1670		
То же расплав	~3150(ш)						
То же пары (300°)	~3150(ш)						
Нафтазарин пары (230°)	Широкая полоса с двумя максимумами 3215, 3290						
1, 2, 4-триоксиантрахинон (пурпурин) пары (318—320°)	~3150(ш)		3620(р)			480	560
2-окси-3-хлорантрахинон кристалл		3450					

Таблица 1 (*продолжение*)

Наименование соединения	ν (O—H) $см^{-1}$ внутримолекулярной водородной связи	ν (O—H...) $см^{-1}$ межмолекулярной водородной связи	ν (O—H) $см^{-1}$	ν (C=O...), участвующей в образовании водородной связи, $см^{-1}$	ν (C=O) $см^{-1}$	$\lambda_{макс}$ спектра поглощения в mμ по литерат. данным [18]	$\nu_{макс}$ спектра флуоресценции в mμ по литерат. данным [18]
1-окиси-2-метилантрахином пары (310°)	~3130(ш)			1630	1672		
Лейкохинизарин кристалл	~3100(ш)			1642			
Лейко-1,4-диаминоатрахинон кристалл	ν_{OH} = =3200(ш); ν_{NH} = =3430(р)						

Примечание: ш — широкая; р — резкая; ● — π-электроны; ⁑ — неподеленные электронные пары.

диацетоновый спирт, о-метоксибензиловый спирт), полосы валентных колебаний групп O—H, участвующих в ее образовании, мало смещены и слабо размыты. Доля энергии π-электронного взаимодействия в образовании водородной связи может быть приблизительно оценена из величин относительного смещения частот валентных колебаний групп O — H таких молекул, как диацетоновый спирт и энольный изомер ацетилацетона, метилсалицилат, а также салола, ортонитрофенола; трополона [14] и оксоктенола и тому подобных систем.

Энергия водородной связи $E = \frac{1}{k}\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0}$, где $k = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ ккал$^{-1}$; ν_0, ν, — соответственно несмещенная и смещенная частоты в $см^{-1}$ [5]. Доля π-электронного взаимодействия в образовании водородной связи, может быть приблизительно оценена как $\Delta E_{\pi} = \frac{E - (E_а + E_д)}{E}$, где $E_а + E_д$ — энергия акцепторно-донорного и дипольного взаимодействия, равная энергии водородной связи в подобном соединении без π-электронного взаимодействия.

Наши данные показывают, что доля энергии π-электронного взаимодействия для разных соединений составляет 50—85% от общей энергии водородной связи.

Таблица 2

Наименование соединения	ν (N—H...) см⁻¹ внутримолекулярной водородной связи	ν (N—H...) см⁻¹ межмолекулярной водородной связи	ν (N—H) см⁻¹	ν (C=O...) см⁻¹	ν (C=O) см⁻¹	λ_{макс} спектра поглощения в mμ по литерат. данным [18] и авторов	λ_{макс} спектра флуоресценции в mμ по литерат. данным [18]
Индантрон кристалл	3165(ш)			1630	1660		
То же пары (315°)	3220(ш)						
,4-фталлоилакридон кристалл	3200(ш)			1630	1666		
-хлор-4-бензоиламиноантрахинон кристалл	Широкая полоса с двумя максимумами 3140, 3170						
1,4-ди-п-толуидоантрахинон кристалл	3120(ш)			1620		645 (1,51) 610 (1,42) 410 (0,65)	

Таблица 2 (*продолжение*)

Наименование соединения	ν (N—H...) $см^{-1}$ внутримолекулярной водородной связи	ν (N—H...) $см^{-1}$ межмолекулярной водородной связи	ν (N—H) $см^{-1}$	ν (C=O...) $см^{-1}$	ν (C=O) $см^{-1}$	$λ_{макс}$ спектра поглощения в mμ по литерат. данным [18] и авторов	$λ_{макс}$ спектра флуоресценции в mμ по литерат. данным [18]
1,4-димезидидоантрахинон	3175(ш)			1630		630 (1,69) 585 (1,52)	
2,3-диметил-1,4-п-толуидоантрахинон, кристалл	3230(ш)			1640		610 (0,88) 440 (0,45)	
N, *N'*-бис (2-метил-1-антрахинонил)-изофталоилдиамид	3165(ш)			1620	1655		
N, *N'*-бис-1-антрахинонилизофталилдиамид	3210(ш)				1650		
1-метиламиноантрахинон, кристалл	3300(р)						
1-метиламино-4-бромантрахинон, кристалл	3275(р)						
2-аминоантрахинон, кристалл		3210(р) 3340(р) 3455(р)				450	470

Таблица 2 (*продолжение*)

Наименование соединения	ν (N—H...) см⁻¹ внутримолекулярной водородной связи	ν (N—H...) см⁻¹ межмолекулярной водородной связи	ν (N—H) см⁻¹	ν (C=O...) см⁻¹	ν (C=O) см⁻¹	$\lambda_{макс}$ спектра поглощения в mμ по литерат. данным [18] и авторов	$\lambda_{макс}$ спектра флуоресценции в mμ по литерат. данным [18]
1,4-диамино-2,3-диметилантрахинон, кристалл	3310(ш)	3410(р)		1625		580 (0,76) 540 (0,83)	
1,5-диаминоантрахинон, кристалл	3310(р)	3430(р)					
То же пары ($t = 335°$)	3315(р)		3490(р)			490	550
1-аминоантрахинон, кристалл	3300(р)	3430(р)					
То же пары ($t = 330°$)	3310(р)		3485(р)			480	530
1-амино-3-хлорантрахинон, кристалл	3300(р)	3420(р)					
1-амино-4-хлорантрахинон, кристалл	3300(р)	3430(р)					
1-амино-5-хлорантрахинол, кристалл	3225(р)	3460(р)					
1-амино-2-метилантрахинон, кристалл	3290(р)	3435(р)					
1-амино-2-метил-4-хлорантрахинон, кристалл	3275(р)	3420(р)					
1-амино-5-бензил-аминоантрахинон	ν_3 = =3210(ш) ν_1 = =3285(р)	ν_2 = 3410 (р)					

Примечание: ш — широкая; р — резкая; ● — π-электроны; ×× — неподеленные электронные пары.

Настоящая работа посвящена исследованию инфракрасных спектров поглощения окси- и аминопроизводных антрахинона с целью экспериментального обоснования изложенных выше теоретических представлений на природу внутримолекулярной водородной связи, включенной в сопряженную систему связей. В работе одного из нас [15] было установлено влияние внутримолекулярной водородной связи на химические свойства амино- и оксипроизводных ряда антрахинона.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, 2 и на рисунках в работах [16, 17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов показывает, что как в кристаллическом, так и парообразном состоянии веществ полосы валентных колебаний групп О—Н..., участвующих в образовании внутримолекулярной водородной связи с π-электронным взаимодействием, резко смещены в длинноволновую область (3000—3150 см$^{-1}$) и сильно размыты. В то время как группы О — Н... (2-оксиантрахинона, β- О — Н ализарина, β- О — Н пурпурина), участвующие в образовании межмолекулярных водородных связей С = О ... Н — О или О — Н ... О — Н..., в которых π-электронное взаимодействие отсутствует, характеризуются в кристалле менее резко смещенными полосами в длинноволновую сторону (3350—3435 см$^{-1}$), в парообразном состоянии соответствующих веществ группы О — Н... характеризуются узкими полосами с высокими частотами валентных колебаний 3620—3625 см$^{-1}$ (характерных для свободных групп О—Н в парах).

Относительная интенсивность полос валентных колебаний α-групп О — Н..., участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей с сильным π-электронным взаимодействием, меньше интенсивности полос валентных колебаний β-групп О — Н..., принимающих участие в образовании межмолекулярных водородных связей, где π-электронное взаимодействие играет слабую роль. В кристаллическом состоянии интенсивность полос α-групп О — Н приблизительно в 10—12 раз меньше интенсивности полос β-групп О — Н. В парообразном состоянии соединений максимумы полос α-групп О — Н несколько сдвинуты в сторону бо́льших частот, по сравнению с кристаллическим состоянием. Разница в интенсивности полос групп α- О — Н и β- О — Н в кристаллическом состоянии значительно больше, чем в парообразном. Это, повидимому, объясняется тем, что при повышенных температурах происходит ослабление внутримолекулярной водородной связи и разрыв межмолекулярной Н-связи. Вследствие этого полярность α- групп — О — Н в парах увеличивается, а полярность групп β- О — Н уменьшается. В то время как в кристаллическом состоянии полярность α-групп О — Н падает (из-за упрочнения связи), полярность β-групп О — Н растет вследствие их участия в образовании межмолекулярных водородных связей. Более полярны β-связи О — Н..., чем α-связи О — Н... Поэтому, например, для ализарина существуют две константы диссоциации [19] $K_{\alpha\text{-O}-\text{H}} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ и $K_{\beta\text{-}\,\text{O}-\text{H}} = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$.

В связи с этим отметим, что реакционная способность групп α-О — Н... в ряде химических и обменных реакций значительно ниже, чем β-групп О — Н. При обыкновенных условиях в воднодиоксановом растворе β-О — Н 2-оксиантрахинона быстро обменивает свой водород на дейтерий, в то время как α- О — Н 1-оксиантрахинона не обменивает его в течение нескольких дней.

Соответствующие изменения наблюдаются также в области частот валентных колебаний групп С = О. Частота валентного колебания группы С=О в антрахиноне, равная 1672 см$^{-1}$, снижается в α-оксипроизводных антрахинона до 1630 см$^{-1}$. Полуширина полосы α-О — Н групп в 6—7 раз больше полуширины β- О — Н групп (в парах). Так в случае ализарина полуширина полосы β-О — Н группы составляет 50 см$^{-1}$, а полуширина

лосы α=О—Н группы равна $\sim$350 см$^{-1}$. Таким образом, теоретические пред-авления, учитывающие π-электронную природу водородной связи, из-женные выше, находятся в полном соответствии с экспериментальными зультатами.

Опытные данные, полученные А. В. Карякиным [19] в лаборатории Н. Теренина, показывают, что максимумы полос поглощения в элек-онном спектре и в спектре флуоресценции у α-оксипроизводных антра-нона сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению с β-производ-ми. Электронные спектры поглощения получены А. В. Карякиным [18] спиртовом растворе, а спектры флуоресценции — в парах. Разница в по-жении максимумов полос поглощения α- и β-оксипроизводных была значительно больше, если бы сравнивались они в парообразном состоя-и. α-Производные не испытывают тушения флуоресценции кислородом, то время как β-производные испытывают сильное тушение [18]. Эти за-номерности в электронных спектрах соединений мы объясняем обра-ванием у α-производных внутримолекулярной водородной связи с силь-м π-электронным взаимодействием и отсутствием ее у β-производных.

Относительное расположение водородных связей с π-электронным вза-одействием в диоксипроизводных антрахинона также существенно вли-т на электронный спектр поглощения. Полоса поглощения 1,4-диокси-трахинона (480 mμ) смещена в длинноволновую область более значи-льно, чем полоса поглощения 1,5-диоксиантрахинона (430 mμ). Инте-сно отметить тот факт, что полосы поглощения 1,4-диоксиантрахинона 1, 2, 4-триоксиантрахинона по положению максимума совпадают (480 mμ). и данные говорят о том, что основную определяющую роль в изменении оложения электронного уровня в молекулах диоксиантрахинонов играют нутримолекулярные водородные связи.

Смещение и размытие полосы α- О — Н... группы зависит от числа электронов и их распределения в молекуле. Опыт показывает, что сме-ение и размытие полос валентных колебаний групп О — Н в нафтозарине еньше, чем в 1,5- или 1,4-диоксиантрахиноне. Повидимому, число электронов в молекуле определяет способность («емкость») системы акку-улировать энергию, принимаемую от группы О — Н посредством связи ... О = С. Наличие двух полос в спектре нафтазарина, соответствую-их валентным колебаниям групп О — Н, может быть объяснено суще-ствованием таутомерного равновесия в парах между изомерами:

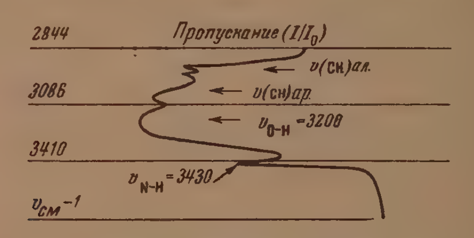
тот вопрос требует дальнейшего исследования.

Передача π-электронного взаимодействия в молекуле, как известно, озможна при условии плоскостного (или близкого к плоскостному) распо-ожения групп О — Н по отношению к остальной части молекулы. В окси-роизводных антрахинона группы О — Н лежат в плоскости молекул, то создает благоприятное условие для π-электронного взаимодействия.

Если действительно электрон атома водорода (облако которого дефор-мировано в направлении $\sigma \rightarrow \pi$) группы О — Н или N — Н принимает епосредственное участие во взаимодействии с π-электроном соседней руппы С = О, то нарушение их плоскостного расположения должно при-ести к ослаблению этого взаимодействия или полному его устранению.

В этом случае проявление водородной связи в колебательных спект ничем не отличалось бы от того типа Н-связи, в образовании которой польное и акцепторно-донорное взаимодействие играют решающую ро Установление зависимости между пространственным расположен групп, участвующих в образовании водородных связей, и характером проявления в колебательных и электронных спектрах молекул ляется важным для выяснения природы водородной связи, для выяснен причин, влияющих на цветность соединений.

С этой целью нами были исследованы спектры поглощения в инф красной области большой группы аминопроизводных антрахинона. зультаты измерений в области валентных колебаний групп NH и NH_2 п ведены в табл. 2, а также на рисунках, приведенных в работах [16,1



Инфракрасный спектр поглощения лейко-1,4-диаминоантрахинона

Установлено наличие C = O групп в кристаллах лейкохинизари и C = N — H групп в кристаллах лейко-1,4-диаминоантрахинона (с рисунок), что подтверждает взгляд на строение этих соединений, выск занный Цаном и Охватом [20].

Полученные результаты по инфракрасным спектрам поглощения с поставлены с литературными данными по электронным спектрам эт молекул [19]. В инфракрасных спектрах поглощения молекул индантр на $\nu_{N-H} = 3165$ (ш) см$^{-1}$, 1,4-ди-п-толуидоантрахинона ν_{N-H} = 31 (ш) см$^{-1}$, 3,4-фталоилакридона $\nu_{N-H} = 3200$ (ш) см$^{-1}$, 1-хлор-4-бенз иламиноантрахинона $\nu_{N-H} = 3140$, 3170 (ш) см$^{-1}$ валентные колебан групп — N — H..., характеризуются сильно размытыми и резко см щенными полосами в сторону длинных волн.

Такое проявление в колебательном спектре групп N — H рассматр ваемых молекул можно объяснить тем, что деформированное электро ное облако атома водорода, находящееся в соответствующем энергетич ском состоянии, принимает непосредственное участие во взаимодейств с π-электроном соседней группы.

Возможность такого взаимодействия связана с наличием плоскостн го расположения групп C = O и N — H. Повидимому, в перечисленны выше молекулах группы N — H лежат в плоскости молекулы. В мол кулах индантрона, 1,4-ди-п-толуидоантрахинона, 3,4-фталоилакридона 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона и т. п. атомы азота принимают участи во взаимодействии с π-электронами соседних атомов также за сче «неподеленных» электронных пар, что и обуславливает изменение их в лентных состояний с расположением связей в плоскости молекулы.

Опыт показывает, что при переходе от 1,4-дитолуидоантрахинон ($\nu_{N-H} = 3120$ (ш) см$^{-1}$) к 1,4-димезидидоантрахинону (ν_{N-H} = 317 (ш) см$^{-1}$) и особенно к 2,3-диметил — 1,4-п-толуидоантрахинон ($\nu_{N-H} = 3230$ см$^{-1}$) наблюдается уменьшение смещения и размыти полос валентных колебаний групп N — H..., участвующих в образовани внутримолекулярных водородных связей. Параллельно с этим в том же на правлении в электронных спектрах поглощения этих молекул наблюдаетс сдвиг полос в коротковолновую область с уменьшением коэффициент

лощения ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$). Длинноволновые максимумы электронных спект-
ов соединений соответственно имеют значения: 645 (1,51), 630 (1,69),
0 (0,88) $m\mu$. Аналогичная картина наблюдается также в мо-
кулах N,N'-бис(2-метил-1-антрахинонил)-изофталоилдиамид $\nu_{N-H} =$
3165 (ш) и N,N'-бис-1-антрахинонил-изофталоилдиамид $\nu_{N-H} =$
3210 $см^{-1}$. Эти опыты свидетельствуют об ослаблении π-электронного вза-
одействия в связи C — O ... H — N в результате возникновения сте-
ческих препятствий, вызывающих нарушение плоскостного располо-
ния групп. Метильные группы, введенные в состав отмеченных выше,
единений, мешают плоскостному расположению групп C= O ... H — N,
о приводит к ослаблению π-электронного взаимодействия в образовании
связи и существенному изменению цветности этих соединений. Суще-
вование зависимости между характером проявления (смещением, размы-
ем, интенсивностью) полос валентных колебаний групп O—H, N—H...,
аствующих в образовании внутримолекулярных водородных связей
еометрическим их расположением по отношению к плоскости молекулы,
иболее отчетливо обнаруживается при сопоставлении спектров молекул
дантрона и 1-метиламиноантрахинона $\nu_{N-H} = 3300$ (р) $см^{-1}$ или 1-
тиламино-4-бромантрахинона $\nu_{N-H} = 3275$ (р) $см^{-1}$. В этих молеку-
х существование внутримолекулярных водородных связей доказы-
ется наличием смещенных полос групп N — H... не только в кристалле,
и в парах.

В молекуле индантрона полоса валентного колебания групп N — H..,
аствующих в образовании внутримолекулярных водородных связей
π-электронным взаимодействием, также резко смещена в область длин-
ых волн (3165 $см^{-1}$) и сильно размыта. В то время как полоса валентного
лебания группы N — H 1-метиламиноантрахинона, принимающей уча-
ие в образовании внутримолекулярной водородной связи не смещена
к резко в сторону длинных волн (3300 $см^{-1}$) и проявляется в виде узкой
зкой) полосы. Такое неодинаковое поведение групп N — H объясняется
различным пространственным расположением по отношению к пло-
ости молекулы. В индантроне группы N — H..., повидимому, лежат
плоскости молекулы, а в случае 1-метиламиноантрахинона такое распо-
жение не осуществляется, что не способствует π-электронному взаимо-
йствию. Это отражается на распределении энергии в колебательном
электронных спектрах молекул. Интенсивность полосы валентного ко-
бания группы N — H... индантрона в 10—12 раз меньше интенсив-
сти полосы валентного колебания группы N — H 1-метиламиноантра-
нона. Соединения (1-аминоантрахинон, 1,4-диаминоантрахинон, 1,5-
аминоантрахинон), содержащие группу NH_2, в которых одна связь
— H участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи,
другая — межмолекулярной, имеют в спектрах поглощения две узкие
лосы, характеризующие группы NH_2.

Полоса с частотой 3300 $см^{-1}$ соответствует валентному колебанию связи
— H, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной
язи, а полоса с частотой 3430 $см^{-1}$ характеризует связь N — H, межмоле-
улярной водородной связи.

Такое отнесение частот подтверждается тем, что спектр группы NH_2
ля этих соединений в парах наблюдается с полным сохранением полосы
300 $см^{-1}$ и существенным сдвигом (до 3490 $см^{-1}$) полосы связи N — H,
частвующей в образовании межмолекулярной связи. Это доказывается
акже тем, что группа NH_2 (2-аминоантрахинона), в которой обе связи
— H принимают участие в образовании межмолекулярных водородных
вязей в инфракрасном спектре поглощения в области валентных коле-
аний, имеет три полосы ($\nu_s = 3340$ $см^{-1}$, $\nu_{as} = 3455$ $см^{-1}$ и полоса,
оответствующая обертону деформационной полосы группы NH_2 ($2\nu_\delta =$
$= 3210$ $см^{-1}$, усиленная ферми-резонансом).

При образовании внутримолекулярной водородной связи с участи одной из связей N — H, группа NH_2 теряет обычную симметрию, и спектре наблюдаются две полосы.

В перечисленных выше молекулах, содержащих группу NH_2, свя N — H, участвующая в образовании внутримолекулярной водородн связи, повидимому, не лежит в одной плоскости с группой C = O, в си чего полоса, соответствующая ее валентному колебанию, имеет обычн проявление в инфракрасном спектре поглощения (узкая и менее смещ ная в сторону длинных волн).

В соединениях 1-аминоантрахинон, 1,4-диаминоантрахинон и т. в которых отсутствует плоскостное расположение групп, природа внутр молекулярной связи определяется в основном дипольным и акцептор донорным взаимодействием.

Однако в электронных спектрах α- и β-аминопроизводных антрахино наблюдаются соответствующие различия [18]. Мы считаем, что эти разл чия несомненно связаны с наличием у α-аминопроизводных антрахино внутримолекулярной водородной связи. Основываясь на этих фактах, пр ходим к выводу, что внутримолекулярная водородная связь в т случае, когда электрон атома водорода не принимает непосредственно участия во взаимодействии с π-электроном соседней группы, способ вызывать лишь некоторые изменения в распределении π-электронной пло ности в молекуле, ответственной за цветность соединений.

В таких условиях происходит лишь некоторая деформация π-электр нов в связи C = O в результате слабого акцепторно-донорного и дипол ного взаимодействия между группами C = O и H — N.

Возникающая при этом некоторая деформация электронного облак π-электрона атома кислорода в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ может привести к о лаблению π-электронного взаимодействия в связи C = O, что, в свою оч редь, вызовет некоторое усиление взаимодействия π-электрона атома у лерода группы C = O с π-электронами соседних атомов. Эти изменени по закону периодического взаимодействия π-электронов будут передав на всю цепь атомов.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе измерены инфракрасные спектры поглощения ряд соединений окси- и аминопроизводных антрахинона в области вален ных колебаний групп C = O, O — H и N — H. Спектры соединений по лучены для кристаллического и парообразного состояния соединений.

Показано, что внутримолекулярная водородная связь, включенная сопряженную систему связей при определенных условиях, вызывае существенное изменение π-электронного взаимодействия во всей моле куле и некоторое изменение энергии в системе как целом. Это объясняе значительную устойчивость такого типа водородных связей.

Эти изменения особенно значительны в том случае, когда имеется не посредственное участие электрона атома водорода (группы O — H или N — H, энергетическое состояние которого изменено в направлении $\sigma \rightarrow \pi$ во взаимодействии с π-электронами молекулы. В этом случае в молеку возникает дополнительный цикл с π-электронным взаимодействием, что равносильно удлинению цепи с «сопряженными» связями.

Водородная связь с π-электронным взаимодействием является «слабы звеном» в цепи π-электронного возбуждения.

Эти причины, повидимому, объясняют специфику проявления такого типа водородной связи в колебательных и электронных спектрах погло щения, спектрах флуоресценции, химических и обменных реакциях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 554, 1953.
Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич., 27, 596, 1953.
Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 23, 241, 505, 1949.
А. А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 442, 1950.
Н. Д. Соколов, ДАН, 82, 369, 1952.
В. Г. Васильев и Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, 15, 254, 1941.
Б. И. Вайнштейн, Журн. физ. химии, 29, 372, 1955.
G. A. Sim, J. M. Robertson, Acta Crystallogr., 8, 125, 1955.
W. Cochran, Acta Crystallogr., 6, 260, 1953.
Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 1731, 1953.
Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 19, 507, 1949; 20, 907, 1946.
Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич. № 6, 723, 1954.
М. И. Батуев и Л. И. Анцус, ДАН, 100, 267, 1955.
K. Kuratani, M. Tsuboi a. T. Shimanouchi, Bull. Chem. Soc., 25, 250, 1952; Chem. Abstr., 47, 8516, 1953.
Н. С. Докунихин, Труды VIII—X совещаний по анилокрасочной химии и технике, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 121.
Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, ДАН, 100, 323, 1955.
Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин, ДАН, 100, 745, 1955.
А. В. Карякин, Журн. физ. химии, 23, 1332, 1949.
G. Hüttig, Zs. phys. Chem., 87, 129, 1914.
K. Zahn, P. Ochwat, Ann., 462, 72, 1928.

СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н- и CH_3- РАДИКАЛОВ С ПРОСТЕЙШИМИ ОЛЕФИНАМИ

А. Д. Степухович и Е. И. Этингоф

Полученные в наших работах [1—4] данные по кинетике и механиз реакций крекинга индивидуальных алканов дают право считать эти акции сложными цепными, развивающимися при помощи радикалов

Правильные выводы о механизме и однозначное истолкование набл даемой макроскопической кинетики сложных реакций возможны ли на основе знания скоростей элементарных реакций, являющихся отдел ными звеньями сложного превращения, что требует знания стерическ факторов и энергий активации их.

Важнейшими в процессе крекинга являются элементарные бимолек лярные реакции развития цепей и их торможения в результате обра вания неактивных радикалов [1], возникновение которых выражает уравнениями:

$$\dot{R} + M_{пр} \rightleftarrows RH + \dot{R}_1,$$

$$\dot{R} + M_{непр} \rightleftarrows RH + \dot{R}_2,$$

$$\dot{R} + M_{непр} \rightleftarrows \dot{R}_3$$

Целью настоящей работы является теоретическое исследование вопро о стерических факторах обратимых элементарных реакций типа (2), с к торыми, как было показано в наших работах, связано замедление реакци крекинга. Эти реакции имеют низкие значения энергий активации [1 и тем большее значение при расчете их скоростей приобретают величин стерических факторов [5]. Относительно этих реакций в литературе пр нято полагать без достаточных оснований стерический фактор равны или близким к единице [6]. Имеются, правда, и противоположные мнени [7] о низком значении этих факторов в подобных реакциях, но с теоре тической стороны вопрос этот до сих пор остается нерешенным.

Решение вопроса о стерических факторах реакций типов (1) и (2) мож но принципиально получить на основе разработанного ранее метода рас чета стерических факторов моно- и бимолекулярных реакций [8 К реакциям типа (2′) этот метод был применен с успехом и приве к заключению о том, что реакции присоединения атома Н к простейши олефинам имеют стерический фактор порядка 10^{-3}, а стерические фактор реакций распада радикалов с усложнением последних имеют тенденци понижаться лишь для простых радикалов, сохраняя значение, близко к единице [5,8]. В этой работе мы применим наш метод к вычислени стерических факторов следующих реакций замещения с участием Н и СН радикалов:

$$C_2H_4 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_2H_3.$$

$$C_3H_6 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_5.$$

$$изо\text{-}C_4H_8 + H \rightleftarrows H_2 + изо\text{-}\dot{C}_4H_7.$$

$$C_3H_4 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_3.$$

$$C_2H_4 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_2H_3.$$

$$C_3H_6 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_3H_5.$$

$$изо\text{-}C_4H_8 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 + изо\text{-}\dot{C}_4H_7.$$

этих реакциях радикалы H и $\dot{C}H_3$ замещаются на более сложные ра-
лы, и если последние менее активны, то развитие цепей в результате замены замедляется. С термодинамической точки зрения обязательны ратные реакции, в которых сложные радикалы взаимодействуют с мо-лами H_2 и CH_4, приводя к образованию олефинов и активных ради-в.

терические факторы бимолекулярных реакций можно вычислить по муле [8]:

$$s = \gamma \frac{kT}{h} \frac{1}{z} \frac{Q^*}{Q_{\dot{R}} Q_M} \exp\left[\frac{1}{2} + T \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{Q^*}{Q_{\dot{R}} Q_M}\right)\right], \tag{4}$$

торой Q^*, $Q_{\dot{R}}$ и Q_M — полные суммы состояний активированного комп-а радикала и молекулы олефина*, z — число двойных столкновений, считываемых на одну молекулу, γ — коэффициент трансмиссии, h — станта Планка. Ценность этой формулы состоит в том, что для вы-ления стерического фактора бимолекулярных реакций не требуется ния энергий активации и вполне достаточно сведений о геометрическом оении и спектрах реагирующих частиц [8].

Полные суммы состояний для частиц вычисляются как произведения циальных сумм состояний, относящихся к поступательному, колебатель-му и вращательному движениям, с учетом свойств симметрии ча-ц, электронных и ядерных статистических весов. Парциальные суммы тояний вычисляются по формулам [9]:

$$Q_{пост} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \qquad (\text{при } V = 1\ \text{см}^3),$$

$$Q_{кол} = \prod^{3n-6} (1 - e^{-hc\omega_i/kT})^{-1}, \tag{5}$$

$$Q_{вр} = \frac{g_{эл} g_{яд}}{\sigma} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_1 I_2 I_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}.$$

формулах (5) m — масса частиц (приведенная масса μ в случае активи-ванного комплекса), ω_i — частота i-го нормального колебания, n — чи-о атомов в частице, $g_{эл}$ и $g_{яд}$ — электронные и ядерные квантовые а, σ — число симметрии частицы, I_1, I_2, I_3 — главные моменты инер-и частицы и c — скорость света.

Вообще, приближение активного радикала к молекуле должно отра-ться на ее геометрическом строении, и активированный комплекс, мы-имый как некоторое критическое состояние реагирующих частиц на ршине активационного барьера, имеет в общем случае несколько изме-нное по сравнению с молекулой геометрическое строение. Таким обра-м, необходим учет изменения геометрической конфигурации при пере-де к активированному состоянию. С другой стороны, для вычисления лебательных сумм состояний необходимо располагать сведениями о спек-ах молекул, радикалов и активированных комплексов. Если спектры лекул, принимающих участие в изучаемых реакциях, хорошо изве-ны, то о спектрах радикалов и активированных комплексов современная ектроскопия данными почти не располагает. Естественно, что для про-дения расчетов мы должны были сделать некоторые предположе-я, представляющиеся довольно вероятными, которые сводятся к сле-ющим положениям:

1. Наиболее энергетически выгодным направлением подхода радикала молекуле является направление той связи в молекуле, которая изме-

* В сумме состояний активированного комплекса одно колебание заменено на нсляционное движение вдоль координаты реакции.

нится или исчезнет при реакции [10]. Учет столкновений радикала с молекулой под другими углами к разрываемой связи, при условии равной вероятности всех направлений подхода, как показывает статистический расчет, лишь незначительно изменит результаты.

2. Геометрическое строение получающихся по реакции (2) радикалов $\dot{R}_2$ — близко к строению молекулы $M_{олеф}$, а по реакции (1) $\dot{R}_1$ близко по строению к $M_{пр}$.

3. Наличие свободной валентности, т. е. свободная электронная плотность, не сильно искажает колебательное состояние, и спектр радикала $\dot{R}_2$ близок к спектру молекулы $M_{непр}$, и вообще колебательный спектр радикала $\dot{R}_1$ близок к спектру R_1H. Число колебаний радикала $\dot{R}_2$ на три меньше, чем у молекулы R_1H.

4. Колебательный спектр радикалов $\dot{R}$ получается из спектра молекулы RH путем исключения трех колебаний (одного валентного и двух деформационных), связанных с колебаниями исчезнувшей С — Н связи.

При вычислениях колебательных сумм состояний радикалов, однако, мы принимали, что, по крайней мере, при высоких температурах у молекул олефинов на одну степень свободы приходится та же величина, что и в радикалах. В соответствии с этим колебательные суммы состояний радикалов вычислялись из выражения:

$$Q_{кол\,\dot{R}} = [(Q_{кол\,RH})^{1/(3n-6)}]^{3n-9},$$

так как радикал $\dot{R}$ имеет на три колебания меньше, чем молекула RH.

5. Число колебаний активированных комплексов принималось равным $3\,n' - 6 - 1$ (n' — число атомов в активированном комплексе), так как у комплекса одна колебательная степень свободы на вершине активационного барьера заменяется поступательным движением вдоль координаты реакции.

6. Спектр активированного комплекса молекулы $M_{олеф}$ с радикалами составляется из полного спектра $M_{олеф}$, спектра радикала $\dot{C}H_3$, четырех деформационных частот, связанных с колебаниями метильной группы относительно молекулы $M_{олеф}$ [близки к деформационным колебаниям молекулы метана (1450 см$^{-1}$)], и валентного колебания вдоль новой С — Н связи. Данные для этой частоты колебаний отсутствуют, и мы принимаем ее довольно низкой (450 см$^{-1}$), что может несколько завысить результаты.

7. Вращение CH_3 группы вокруг новой связи в активированном комплексе принимаем незаторможенным, поэтому частота крутильного колебания в расчетах отсутствует.

8. Свободный радикал CH_3 имеет плоское строение [11].

9. Все реакции происходят адиабатическим путем и $\gamma = 1$.

10. Расчет во всех случаях производится для $T = 900°$ K.

Перейдем к конкретным расчетам для реакции (2).

РАСЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ

$$C_2H_4 + H \rightleftarrows \dot{C}_2H_3 + H_2$$

В основу расчета стерических факторов данной реакции положены следующие предположения относительно геометрического строения радикалов и активированного комплекса:

а) под влиянием приближения Н-атома к молекуле этилена ближайшая С — Н связь растягивается до величины ординарной связи — 1,09 Å; остальные связи и углы в активированном комплексе остаются неизменными по сравнению с соответствующими углами и связями в молекуле этилена;

б) расстояние H — H в активированном комплексе равно 0,74 Å —
ждуядерному расстоянию в молекуле водорода; таким оно при-
мается и в последующих расчетах;

в) винил-радикал $\dot{C}_2H_3$ имеет плоское строение и углы и связи, равные
тветствующим углам и связям в молекуле этилена.

Геометрические параметры и конфигурация реакции изображены на
ме I:

H H 1,353 C C 1,07 H H + • H ⇄ H H C 1,353 C 1,07 1,09 H 0,71 H H I ⇄ H H C 1,353 C 1,07 H + 0,74 H H

Для вычисления колебательной суммы состояний этилена использо-
ны 12 частот его нормальных колебаний, полученные в работе
М. Свердлова и Н. Л. Пахомовой [12], а именно:

$\omega_1 = 3075$ см$^{-1}$; $\omega_2 = 3105{,}5$ см$^{-1}$; $\omega_3 = 3019$ см$^{-1}$; $\omega_4 = 2385{,}5$ см$^{-1}$;
$\omega_5 = 1623$ см$^{-1}$; $\omega_6 = 1443$ см$^{-1}$; $\omega_7 = 1342$ см$^{-1}$; $\omega_8 = 1236$ см$^{-1}$;
$\omega_9 = 1024$ см$^{-1}$; $\omega_{10} = 949{,}2$ см$^{-1}$; $\omega_{11} = 943$ см$^{-1}$; $\omega_{12} = 810$ см$^{-1}$;

Колебательная сумма состояний активированного комплекса прини-
тся равной

$$Q^{*}_{\text{кол}} = [(Q_{\text{кол } C_2H_4})^{1/12}]^{14}.$$

Спектр винил-радикала получается из спектра этилена путем исклю-
ия трех частот, связанных с колебаниями исчезнувшей C — H связи
, ω_5, ω_9).

Молекула водорода имеет одно нормальное колебание, частота кото-
о $\omega = 4390$ см$^{-1}$, поэтому колебательная сумма состояний для H_2
исляется из выражения

$$Q_{\text{кол}} = (1 - e^{-hc\cdot 4390/kT})^{-1}.$$

Для вычисления ротационной суммы состояний предварительно вы-
слялось произведение главных моментов инерции по известным фор-
лам Гиршфельдера [9]. При этом предварительно вычислялись коорди-
ты атомов молекулы радикала и активированного комплекса, отнесенные
их центрам тяжести, в которых помещалось начало системы коор-
нат.

Подставляя значения величин, полученных в табл. 1, в формулу (4),
лучаем значения для стерических факторов прямой и обратной реак-
й:

$$s_{\text{пр}} = 4{,}55\cdot 10^{-3} \text{ и } s_{\text{обр}} = 1{,}09\cdot 10^{-4}.$$

СЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $C_3H_6 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_5$

При расчетах стерических факторов этой реакции были приняты сле-
ющие предположения о геометрическом строении:

а) H-атом подходит к первичной C — H связи, так как отрыв водорода
том месте наиболее облегчен в энергетическом отношении;

б) в активированном комплексе все углы и связи не изменяются по
внению с молекулой пропилена;

в) после отрыва водородного атома, при образовании аллил-радикала,
атома H, соседние с оторванным, перемещаются в плоскость угле-
дной цепочки и устанавливаются под углом 120° между собой и к C — C
зи. Остальные связи и углы не изменяются.

Геометрические параметры и конфигурация реакции изображены на схеме II:

II

Колебательная сумма состояний пропилена вычислялась при помощи 21 частоты нормальных колебаний его молекулы, взятых по [13] и имеющих следующие значения:

$\omega_1 = 177$ см$^{-1}$;
$\omega_2 = 417$ см$^{-1}$; $\omega_3 = 578$ см$^{-1}$; $\omega_4 = 919$ см$^{-1}$; $\omega_5 = 936$ см$^{-1}$;
$\omega_6 = 996$ см$^{-1}$; $\omega_7 = 1043$ см$^{-1}$; $\omega_8 = 1166$ см$^{-1}$; $\omega_9 = 1226$ см$^{-1}$;
$\omega_{10} = 1287$ см$^{-1}$; $\omega_{11} = 1399$ см$^{-1}$; $\omega_{12} = 1416$ см$^{-1}$; $\omega_{13} = 1488$ см$^{-1}$;
$\omega_{14} = 1472$ см$^{-1}$; $\omega_{15} = 1647$ см$^{-1}$; $\omega_{16} = 2852$ см$^{-1}$; $\omega_{17} = 2916$ см$^{-1}$;
$\omega_{18} = 2960$ см$^{-1}$; $\omega_{19} = 3012$ см$^{-1}$; $\omega_{20} = 1979$ см$^{-1}$; $\omega_{21} = 3081$ см$^{-1}$.

Колебательные суммы состояний активированного комплекса и аллил-радикала вычисляются, как и в случае реакции с C_2H_4, и равны соответственно

$$[(Q_{\text{кол } C_3H_6})^{1/21}]^{23} \quad \text{и} \quad [(Q_{\text{кол } C_3H_6})^{1/21}]^{18}.$$

Ротационные суммы состояний вычислялись на основании предварительно рассчитанных значений координат, а затем произведения $I_1 I_2 I_3$. В табл. 1 и 2 приведены результаты вычислений для реакции между H и C_3H_6.

Для стерических факторов прямой и обратной реакций на основании данных табл. 1 по формуле (4) получаются значения

$$s_{\text{пр}} = 1{,}26 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad s_{\text{обр}} = 1{,}89 \cdot 10^{-4}.$$

РАСЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ изо-C_4H_8 + H $\rightleftarrows$ H_2 + изо-$\dot{C}_4H_7$

Предположения, сделанные относительно геометрического строения при расчете стерических факторов этой реакции точно такие же, как и в случае реакции $C_3H_6 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_5$. Прием нахождения колебательных сумм состояний активированного комплекса и изобутенил-радикала остается тем же.

Геометрические параметры и конфигурации при реакции изображены на схеме III:

III

Для вычисления колебательной суммы изобутилена были использо-
ы следующие 30 частот нормальных колебаний его молекулы
—15]:

$\omega_1 = 378$ см$^{-1}$; $\omega_2 = 431$ см$^{-1}$; $\omega_3 = 400$ см$^{-1}$; $\omega_{4,5} = 570$ см$^{-1}$;
$\omega_6 = 578$ см$^{-1}$; $\omega_7 = 800$ см$^{-1}$; $\omega_8 = 981$ см$^{-1}$; $\omega_9 = 996$ см$^{-1}$;
$\omega_{10} = 1005$ см$^{-1}$; $\omega_{11} = 1040$ см$^{-1}$; $\omega_{12} = 1063$ см$^{-1}$; $\omega_{13} = 1166$ см$^{-1}$;
$\omega_{14} = 1224$ см$^{-1}$; $\omega_{15} = 1390$ см$^{-1}$; $\omega_{16} = 1399$ см$^{-1}$; $\omega_{17} = 1382$ см$^{-1}$;
$\omega_{18} = 1448$ см$^{-1}$; $\omega_{19} = 1472$ см$^{-1}$; $\omega_{20} = 1487$ см$^{-1}$; $\omega_{21} = 1490$ см$^{-1}$;
$\omega_{22} = 1664$ см$^{-1}$; $\omega_{23} = 2851$ см$^{-1}$; $\omega_{24} = 2860$ см$^{-1}$; $\omega_{25} = 2816$ см$^{-1}$;
$\omega_{26} = 2907$ см$^{-1}$; $\omega_{27} = 2960$ см$^{-1}$; $\omega_{28} = 2980$ см$^{-1}$; $\omega_{29} = 3081$ см$^{-1}$;
$\omega_{30} = 2979$ см$^{-1}$.

Таблица 1

астицы	$d \cdot 10^8$	$z \cdot 10^9$ на молекулу	g	σ	$I_1 I_2 I_3 \cdot 10^{123}$	$Q_{рот}$	$Q_{кол}$	$f_{кол}$	$Q_{тр} \cdot 10^{-24}$	exp
					Реакции с H-атомом					
C_2H_4	4,9	2,1	1	4	5 631	3 520	4,745	1,139		0,705
C_2H_5*	—	—	2	1	9 210	36 700	$(1,139)^{14}$	1,139		—
C_3H_6	6,5	2,54	1	1	112 999	65 300	104,4	1,25		0,82
C_3H_7*	—	—	2	1	212 705	176 000	$(1,25)^{23}$	1,25		—
зо-C_4H_8	6,5	2,52	1	2	2 480 000	145 200	600	1,23		0,86
о-C_4H_9*	—	—	2	1	3 102 350	672 000	$(1,23)^{32}$	1,23		—
C_3H_4	6,5	2,52	1	2	57 000	22 700	33,8	1,26		0,82
C_3H_5*	—	—	2	1	78 000	107 000	$(1,26)^{17}$	1,26		—
H	2,7	—	4	1	—	—	—	—	5,3	—
					Реакции с радикалом $\dot{C}H_3$					
C_2H_4	4,9	0,85	1	4	5 631	3 520	4,745	1,139		0,37
C_3H_7*	—	—	2	1	657 200	310 000	21,9	1,14		—
C_3H_6	6,5	1,1	1	1	112 999	65 300	104,4	1,25		0,45
C_4H_9*	—	—	2	1	909 154	376 000	485	1,21		—
зо-C_4H_8	6,5	1,07	1	2	2 480 000	145 200	660	1,23		1
о-C_5H_{11}*	—	—	2	1	24 950 000	1 870 000	3020	—		—
CH_3	4	—	2	6	29,8	905	1,52	1,08	304	—
					Реакции различных радикалов с H_2					
C_2H_3	4,9	1,01	2	1	3 620	21 900	4,66	1,19		0,79
$\dot{C}_3H_5$	6,5	1,45	2	1	111 162	123 000	$(1,25)^{18}$	1,25		1
зо-$\dot{C}_4H_7$	6,5	1,49	2	1	2 020 000	541 000	$(1,23)^{27}$	1,23	14,9	1
$\dot{C}_3H_3$	6,5	1,45	2	1	35 600	76 500	$(1,26)^{12}$	1,26		1
H_2	2,7	—	4	2	0,475	21,6	1,002	1,002	14,9	—
					Реакции сложных радикалов с CH_4					
$\dot{C}_2H_3$	4,9	0,85	2	1	3 260	219 000	4,66	1,19		0,37
$\dot{C}_3H_5$	6,5	1,11	2	1	111 162	123 000	$(1,25)^{18}$	1,25		0,56
изо-$\dot{C}_4H_7$	6,5	1,07	2	1	2 020 000	541 000	$(1,23)^{27}$	1,23		1
$\dot{C}H_4$	4	—	1	12	150	194	1,85	1,08	333	—

* Знак * относится к активированному комплексу.

Таблица 2

Значения стерических факторов обратимых реакций замещения H и CH_3 с олефинами (900° K)

Реакция	Стерический фактор прямой реакции	Стерический фактор обратной реакции	Эффективные стерические факторы реакций*	
			прямой	обратной
$C_2H_4 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_2H_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
$C_3H_6 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_5$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
изо-$C_4H_8 + H \rightleftarrows H_2 +$ изо-$\dot{C}_4H_7$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
$C_3H_4 + H \rightleftarrows H_2 + \dot{C}_3H_3$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
$C_2H_4 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_2H_3$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$
$C_3H_6 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 + \dot{C}_3H_5$	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$
изо-$C_4H_8 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows CH_4 +$ изо-C_4H_7	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$

* Эффективные значения стерических факторов получены путем умножения величин, помещенных в первых двух колонках, число равноценных H-атомов в молекуле олефина.

Ротационные суммы активированного комплекса изобутенил-радикала и молекулы изобутилена рассчитывались аналогично тому, как и в предыдущих реакциях.

Результаты вычислений сведены в табл. 1 и 2.

Для стерических факторов прямой и обратной реакций получаем значения

$$s_{пр} = 2{,}18 \cdot 10^{-3} \quad \text{и} \quad s_{обр} = 1{,}55 \cdot 10^{-4}.$$

РАСЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $CH_2 = C = CH_2 + H \rightleftarrows \dot{C}_2H_3 + H_2$

При расчетах принимаем, что в активированном комплексе, а также в аллил-радикале $\dot{C}_2H_3$ углы и связи остаются такие же, как соответствующие углы и связи в молекуле аллена.

Геометрические параметры и конфигурация при реакции изображены на схеме IV:

IV

Для вычисления колебательных сумм аллена, аллил-радикала и активированного комплекса по способу, примененному в предыдущих случаях, использовались следующие значения 15 частот нормальных колебаний аллена:

$$\omega_{1,2} = 354\ см^{-1};\ \omega_{3,4} = 842\ см^{-1};\ \omega_5 = 865\ см^{-1};\ \omega_{6,7} = 1015\ см^{-1};$$
$$\omega_8 = 1076\ см^{-1};\ \omega_9 = 1398\ см^{-1};\ \omega_{10} = 1440\ см^{-1};\ \omega_{11} = 1957\ см^{-1};$$
$$\omega_{12} = 2996\ см^{-1};\ \omega_{13} = 3005\ см^{-1};\ \omega_{14,15} = 3085\ см^{-1}.$$

В табл. 1 и 2 даны результаты расчетов для реакции Н-атомов с алле-м.

Для стерических факторов прямой и обратной реакций получаются ачения

$$s_{пр} = 2{,}35 \cdot 10^{-3} \quad и \quad s_{обр} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}.$$

СЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ $C_2H_4 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows \dot{C}_2H_3 + CH_4$

Относительно геометрического строения активированного комплекса инимаем предположения:

а) плоский радикал CH_3 [11], приближаясь к молекуле этилена, де-рмируется и в активированном комплексе создается молекула метана;

б) углы и связи в активированном комплексе не изменяются по срав-нию с соответствующими углами и связями молекулы этилена;

в) винил-радикал имеет геометрическое строение, принятое нами в пер-й реакции.

Геометрические параметры и конфигурация при реакции изображены схеме V:

Спектр радикала CH_3 содержит шесть частот нормальных колебаний торые согласно [11] имеют значения: $\omega_1 = 2923$ см$^{-1}$; $\omega_{2,3} = 3025$ см$^{-1}$; $_5 = 1602$ см$^{-1}$ и $\omega_6 = 1000$ см$^{-1}$, которую мы приняли, исходя из срав-ия спектров CH_4 и производных метана.

Спектр метана содержит девять частот нормальных колебаний: $\omega_1 =$ 2914,2 см$^{-1}$; $\omega_{2,3} = 1526$ см$^{-1}$; $\omega_{4,5,6} = 3020$ см$^{-1}$; $\omega_{7,8,9} = 1306$ см$^{-1}$.

В табл. 1 представлены значения величин, необходимых для вычисле-стерических факторов.

Пользуясь величинами табл. 1, получаем

$$s_{пр} = 3{,}6 \cdot 10^{-5}; \quad s_{обр}\ 9{,}1 \cdot 10^{-6}.$$

ЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ $C_3H_6 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows \ddot{C}_3H_5 + CH_4$, изо-$C_4H_8 + \dot{C}H_3 \rightleftarrows$ изо-$\dot{C}_4H_7 + CH_4$

В основу расчета стерических факторов этих реакций положены сле-ющие предположения относительно геометрического строения реаги-ющих частиц:

а) метил-радикал в активированном комплексе остается плоским;

б) направление его подхода к молекуле (C_3H_6, C_4H_8) совпадает с направ-ием разрываемой связи; плоскость, в которой лежит метил-радикал, пендикулярна направлению этой связи;

в) образовавшаяся С — Н связь между углеродным атомом радикала и водородным атомом молекулы (пропилена, изобутилена) удлинена сравнению с ординарной С — Н связью на 30% [10];

г) молекулы C_3H_6, изо-C_4H_8, а также полученные после отрыва Н-атома ил- и изобутенил-радикалы имеют колебательные суммы состояний еометрическое строение, принятые нами в реакциях атомов Н с теми молекулами;

д) обрывается в молекуле слабейшая С — Н связь. Геометрические параметры и конфигурация при реакциях изображены на схемах VI и VII:

Колебательные и ротационные суммы активированного комплекса, метил-радикала и метана вычислялись при помощи тех же приемов, что и в предыдущих случаях.

Результаты вычислений приведены в табл. 1 и 2.

Для стерических факторов этих реакций получены соответственно значения:

$$s_{пр} = 7 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad s_{обр} = 5{,}9 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad s_{пр} = 3 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad s_{обр} = 4{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

На основании результатов, сведенных в табл. 2, можно сделать следующие общие заключения.

ВЫВОДЫ

1. Стерические факторы реакций замещения Н-атомов с молекулами олефинов, приводящие к образованию сложных непредельных радикалов, имеют порядок величины, равный 10^{-3}. Реакция с этиленом несколько стерически облегчена, а реакция с пропиленом более затруднена по сравнению с другими непредельными молекулами. Использование для этих реакций в научной литературе значения стерических факторов порядка единицы следует считать неправильным.

2. Различие в стерических факторах реакций Н-атома с пропиленом и изобутиленом соответствует различию их тормозящего действия по опытным данным [2].

3. Стерические факторы реакций взаимодействия сложных радикалов, содержащих двойную связь, с молекулой водорода, имеют величину на порядок более низкую, чем стерические факторы обратных реакций. Эти реакции стерически более затруднены. Вообще реакции сложных радикалов с простыми молекулами, повидимому, имеют более низкие значе-

стерических факторов, чем реакции простых радикалов со сложными лекулами.

4. Стерические факторы реакций замещения радикалов $\dot{C}H_3$ с непрельными молекулами имеют на 2—3 порядка более низкое значение, в аналогичных реакциях с H-атомами. Но, как и в последних реакх, реакция с этиленом в стерическом отношении более благоприят- Имеет место тенденция к уменьшению стерического фактора при пеоде к более сложным молекулам.

5. Резкое различие стерических факторов в реакциях с радикалами $\dot{C}H_3$ обусловлено значительным различием в значениях ротациных сумм и частично колебательных сумм состояний радикалов и акированных комплексов.

6. Стерические факторы реакций замещения сложных непредельных дикалов с молекулой метана имеют тот же порядок величины, что и атные им реакции, но стерически, повидимому, все же несколько егчены.

7. В отношении пространственных препятствий радикал CH_3 является раздо менее активным (при высоких температурах), и это опровергает спространенное в научной литературе представление о CH_3 как наибо- активном радикале и, в частности, по сравнению с H. Для того чтобы дикал CH_3 в реакциях замещения был также или более активным, как атом, энергия активации реакции с его участием должна иметь гораздо ее низкое значение, чем в реакциях с участием H.

8. Несмотря на то что при расчетах предположения варьировались довольно широких пределах, результаты расчетов оказались устойчими, что лишний раз доказывает применимость метода к расчету стерикких факторов реакций разнообразных классов.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила 23.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

А. Д. Степухович, ДАН, **89**, 5, 1953; **90**, 2, 1953; **92**, 2, 1953; **96**, 1, 1954.
А. Д. Степухович и Э. С. Швер, Журн. физ. химии, **27**, 1013, 1953; ДАН, **89**, 6, 1953.
А. Д. Степухович и А. М. Чайкин, Журн. физ. химии, **27**, 1737, 1953.
А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева, Журн. физ. химии, **28**, 1361, 1954.
А. Д. Степухович, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 165—175.
B. de B. Darvent a. R. Roberts, Discuss. Farad. Soc., № 14, 54, 1953.
M. R. Berlie a. D. J. Le Roy, Discuss. Farad. Soc., № 14, 50, 1953.
А. Д. Степухович, ДАН, **92**, 1, 1953.
С. Глесстон, Теоретическая химия, ИИЛ, М., 1950.
С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
А. М. Гурвич, А. В. Фрост, Уч. зап. МГУ, вып. 164, физ. химия, 1953.
Л. М. Свердлов и Н. Л. Пахомова, ДАН, **91**, 5, 1953.
Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры молекул, ИИЛ, М., 1949.
М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, Гостехиздат, М., 1949.
Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон и Я. М. Слободин, Журн. физ. химии, **25**, 5 1951.

К ВОПРОСУ О СВОЙСТВАХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ КОМПОНЕНТАМИ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

В. Б. Коган

В работе [1] было показано, что в трехкомпонентных системах, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью, относительная летучесть последних возрастает с уменьшением их взаимной растворимости.

Применительно к свойствам трехкомпонентных азеотропных смесей это приводит к заключению о том, что они должны содержать относительно больше тех компонентов, которые хуже растворимы друг в друге.

Если три компонента А, Б и В образуют азеотропную смесь, то при условии, что компоненты Б и В обладают наименьшей взаимной растворимостью, в тройном азеотропе должно содержаться относительно больше компонентов Б и В, по сравнению с бинарными азеотропными смесями АБ и АВ.

В связи с изложенным представляет интерес рассмотрение имеющихся экспериментальных данных о свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами, имеющими ограниченную взаимную растворимость.

С этой целью были рассмотрены данные о свойствах азеотропных смесей, собранные в справочнике [2]. Рассмотрению были подвергнуты трехкомпонентные азеотропные смеси, одним из компонентов которых является вода, так как взаимная растворимость воды и органических соединений в большинстве случаев известна.

В табл. 1 приводятся результаты обработки данных о свойствах азеотропных смесей. Буквами Б и В обозначены компоненты, обладающие наименьшей взаимной растворимостью по сравнению с другими. По данным о составах тройных и бинарных азеотропных смесей определялось относительное содержание компонента А в тройном $\left[\left(\frac{X_А}{X_Б}\right)_{тр}\right.$ и $\left.\left(\frac{X_А}{X_В}\right)_{тр}\right]$ и бинарных $\left[\left(\frac{X_А}{X_Б}\right)_{бин}\right.$ и $\left.\left(\frac{X_А}{X_В}\right)_{бин}\right]$ азеотропах. Знаком (Г) обозначены компоненты, образующие с компонентом А бинарные гетероазеотропы.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в подавляющем большинстве случаев относительное содержание компонента А, обладающего наибольшей взаимной растворимостью с двумя другими, в тройной азеотропной смеси меньше, чем в бинарных. Это находится в полном соответствии с найденной ранее [1] закономерностью, характеризующей связь между растворимостью и летучестью. Пользуясь этой закономерностью, представляется возможным производить проверку правильности данных о составе азеотропных смесей. В конце табл. 1 приведены данные о 10 (из 82 рассмотренных) системах, обнаруживающих несоответствие с закономерностью, характеризующей связь между растворимостью и летучестью. Очевидно, это несоответствие свидетельствует о неправильности данных о составах указанных азеотропных смесей.

В самом деле, тройные азеотропные смеси, образованные этанолом, водой и соответственно цис-1-бромпропеном, транс-1-бромпропеном и 2-

Наименование компонентов			Состав тройного азеотропа мол. %			Содержание А в бинарных азеотропах мол. %					
А	Б	В	$x_А$	$x_Б$	$x_В$	$x_{АБ}$	$x_{АВ}$	$\left(\frac{x_А}{x_Б}\right)_{тр}$	$\left(\frac{x_А}{x_Б}\right)_{бин}$	$\left(\frac{x_А}{x_В}\right)_{тр}$	$\left(\frac{x_А}{x_В}\right)_{бин}$
Этанол	Вода	1,2-Дихлорэтилен, цис	11,6	12,8	75,6	89,7	18,6	0,907	8,7	0,154	0,228
»	»	1,2-дихлорэтилен, транс	8,4	5,4	86,2	89,7	11,8	1,55	8,7	0,097	0,134
»	»	Четыреххлористый углерод	21,8	19,5	58,7	89,7	38,7	1,12	8,7	0,372	0,632
»	»	1,2-Дихлорэтан	25,7	19,4	54,9	89,7	55,7	1,32	8,7	0,468	1,26
»	«	Хлороформ	8,25	18,45	73,3	89,7	16,0	0,447	8,7	0,112	0,191
»	»	Иодистый этил	19,0	27,1	53,9	89,7	33,4	0,702	8,7	0,352	0,502
»	»	Сероуглерод	7,64	6,25	86,11	39,7	14,1	1,22	8,7	0,089	0,164
»	»	Бромистый пропил	21,5	22,8	55,7	89,7	40,8	0,943	8,7	0,386	0,69
»	»	Этилацетат	12,4	28,4	59,2	89,7	46,0	0,437	8,7	0,21	0,852
»	»	Бромистый изобутил	34,6	35,2	30,2	89,7	57,2	0,983	8,7	1,145	1,34
»	»	Хлористый изобутил	20	17,6	62,4	89,7	28,1	1,136	8,7	0,32	0,391
»	»	Метилпропилкетон	68,1	22,1	9,8	89,7	95,1	3,08	8,7	6,95	19,4
»	»	Диэтилформаль	23,0	38,7	38,3	89,7	60,8	0,594	8,7	0,601	1,55
»	»	Диэтилацеталь	34,1	36,5	29,4	89,7	—	0,935	8,7	—	—
»	»	Триэтиламин	18,2	32,1	49,7	89,7	71,6	0,567	8,7	0,366	2,52
»	»	Бензол	22,8	23,3	53,9	89,7	44,8	0,979	8,7	0,423	0,812
»	»	Циклогексадиен-1,3	25,0	22,4	52,6	89,7	47,2	1,116	8,7	0,476	0,894
»	»	Циклогексен	25,4	22,6	52,0	89,7	47,8	1,123	8,7	0,488	0,917
»	»	Циклогексан	22,2	23,3	54,5	89,7	43,9	0,953	8,7	0,407	0,783
Этиленхлоргидрин	Дихлордиэтиловый эфир	Вода	9,1	4,5	86,4	90,9	23,2	2,02	10,0	0,105	0,302
н-Пропанол	Вода	Иодистый аллил	27,6	36,9	35,5	43,2	53,7	0,748	0,762	0,777	1,16
»	»	Хлористый пропил	0,76	2,54	96,7	43,2	Нет	0,299	0,762	—	—
»	»	Пропилформиат	4,8	41,5	53,7	43,2	—	0,115	0,762	—	—
»	»	Пропилацетат	15,7	56,2	28,1	43,2	63,0	0,280	0,762	0,558	1,70
»	»	Этилпропилформаль	21,0	52,0	27,0	43,2	Нет	0,404	0,762	—	—
»	»	Дипропилацеталь	34,1	60,2	5,7	43,2	»	0,566	0,762	—	—
»	»	Пропиловый эфир хлоруксусной кислоты	39,0	56,2	4,8	43,2	»	0,693	0,762	—	—
«	»	Нитрометан	18,45	40,4	41,15	43,2	56,4	0,457	0,762	0,448	1,29
»	»	Бензол	8,9	28,3	62,8	43,2	20,9	0,314	0,762	0,142	0,264

Таблица 1 (*продолжение*)

Наименование компонентов			Состав тройного азеотропа мол. %			Содержание A в бинарных азеотропах мол. %		$\left(\frac{x_А}{x_Б}\right)_{тр}$	$\left(\frac{x_А}{x_Б}\right)_{бин}$	$\left(\frac{x_А}{x_В}\right)_{тр}$	$\left(\frac{x_А}{x_В}\right)_{бин}$
А	Б	В	$x_А$	$x_Б$	$x_В$	$x_{БА}$	$x_{АВ}$				
н-Пропанол	Вод	Циклогексадиен-1,3	11,8	29,7	58,5	43,2	25,0	0,397	0,762	0,202	0,333
»	»	Циклогексен	11,5	30,1	58,4	43,2	27,3	0,382	0,762	0,197	0,375
»	»	Циклогексан	10,4	29,3	60,3	43,2	25,9	0,354	0,762	0,172	0,35
»	»	Дипропиловый эфир	20,4	39,3	40,3	43,2	42,1	0,519	0,762	0,506	0,727
»	»	Трихлорэтилен	16,6	32,3	51,1	43,2	31,0	0,514	0,762	0,325	0,449
»	»	Четыреххлористый углерод	18,2	27,6	54,2	43,2	38,7	0,66	0,762	0,336	0,631
Изопропанол	»	Изопропилацетат	27,0	34,4	38,6	68,5	71,8	0,785	2,17	0,70	2,54
» »	»	Бензол	18,6	24,8	56,6	68,5	39,3	0,75	2,17	0,329	0,647
» »	»	Циклогексен	21,8	25,3	52,9	68,5	44,5	0,862	2,17	0,412	0,802
» »	»	Циклогексан	19,2	25,8	55,0	68,5	40,8	0,745	2,17	0,349	0,689
» »	»	Диизопропиловый эфир	8,3	14,8	76,9	68,5	24,9	0,561	2,17	0,108	0,392
Аллиловый спирт	»	Четыреххлористый углерод	10,3	25,2	64,5	44,7	40,6	0,411	0,808	0,16	0,684
» »	»	Трихлорэтилен	13,0	27,7	59,3	44,7	48,7	0,469	0,808	0,219	0,95
» »	»	Бензол	9,6	24,8	65,6	44,7	22,0	0,387	0,808	0,146	0,282
» »	»	Циклогексен	11,5	28,7	53,8	44,7	28,2	0,401	0,808	0,214	0,393
» »	»	Циклогексан	11,9	27.8	60,3	44,7	26,6	0,428	0,808	0,197	0,362
» »	»	Диаллиловый эфир	9,2	41,8	49,0	44,7	42,0	0,22	0,808	0,188	0,724
Металлиловый спирт	Диметаллиловый эфир	Вода (г)	16,5	16,2	67,3	88,5	—	1,02	7,7	—	—
Монометиловый эфир этиленгликоля	Вода	Этилбензол	4,55	65,7	29,75	—	62	—	—	0,153	1,63
Ацетон	Сероуглерод	Вода	28,6	68,3	3,1	39,2	Нет	0,419	0,645	—	—
н-Бутанол	Вода (г)	Хлористый бутил	0,56	30,3	69,14	28,4	»	0,0185	0,393	—	—
»	»	Бутилформиат	6,8	59,5	33,7	28,4	29,9	0,114	0,393	0,202	0,427
»	»	Бутилацетат	13,5	75,4	11,1	28,4	58,0	0,179	0,393	1,215	1,38
»	»	Дибутиловый эфир	25,0	66,2	8,8	28,4	92,8	0,378	0,393	[illegible]	[illegible]

Изобутанол	Вода (г)	Изобутилформиат	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
»	»	Трет. хлористый бутил	2,0	19,5	78,5	32,8	—	0,103	0,488	—	—
»	»	Изобутилацетат	13,0	70,3	16,7	32,8	96,7	0,185	0,488	0,779	29,3
»	»	Изобутиловый эфир хлоруксусной кислоты	26,9	69,8	3,3	32,8	Нет	0,386	0,488	—	—
Втор. бутанол	Вода (г)	Бензол	4,75	29,0	66,25	34,1	16,6	0,164	0,518	0,072	0,199
» »	»	Втор. бутилацетат	28,2	59,0	12,8	34,1	90,8	0,478	0,518	2,2	9,87
Трет. бутанол	Вода	Бензол	17,6	27,4	55,0	64,5	37,8	0,643	1,816	0,32	0,607
» »	»	Циклогексан	18,0	28,2	53,8	64,5	40,0	0,638	1,816	0,335	0,667
» »	»	Четыреххлористый углерод	18,2	19,4	62,4	64,5	39,7	0,9[illegible]9	1,816	0,292	0,658
Ацетонитрил	»	Трихлорэтилен	35,4	25,2	39,4	71,3	61,7	1,404	2,48	0,899	1,61
» »	»	Бензол	29,9	23,9	46,2	71,3	55,8	1,25	2,48	0,647	1,26
Метилэтилкетон	Вода (г)	Четыреххлористый углерод	32,1	17,4	50,5	66,9	84,0	1,84	2,02	0,636	5,25
» »	»	Бензол	14,5	29,4	56,1	66,9	64,3	0,493	2,02	0,259	1,8
н-Амиловый спирт	»	Амилформиат	9,0	77,6	13,4	14,8	50,0	0,116	0,174	0,671	1,0
» »	»	Амилацетат	2,2	87,3	10,5	14,8	Нет	0,025	0,174	—	—
Изоамиловый спирт	»	Изоамилформиат	9,1	73,9	17,0	17,2	—	0,123	0,21	—	—
» »	»	Изоамилацетат	11,7	82,2	6,1	17,2	—	0,142	0,21	—	—
»	»	Изоамиловый эфир хлоруксусной кислоты	17,1	81,7	1,2	17,2	Нет	0,209	0,21	—	—
Этанол	Вода										
»	»	1-бромпропен, цис	90,1	7,6	2,3	89,7	20,7	11,83	8,7	39,2	0,261
»	»	1-бромпропен, транс	87,6	10,2	2,2	89,7	22,6	8,58	8,7	39,8	0,292
»	»	2-бромпропен	95,9	2,6	1,5	89,7	14,35	36,85	8,7	63,9	0,168
н-Пропанол	»	Трихлорэтилен	41,3	20,3	38,4	89,7	51,4	2,03	8,7	1,075	1,06
Аллиловый спирт	»	Дипропилформаль	48,2	28,7	23,1	43,2	Нет	1,68	0,762	—	—
	»	н-Гексан	6,2	19,6	74,2	44,7	6,53	0,316	0,808	0,084	0,070
Изопропанол	»	Нитрометан	54,6	17,6	27,8	68,5	69,3	3,1	2,17	1,96	2,26
Диэтилкетон	Вода (г)	»	37,2	50,9	13,7	56,2	36,7	0,73	1,28	2,61	0,579
Гексиловый спирт	»	Бензол	5,6	5,5	88,9	5,5	Нет	1,02	0,058	—	—
Втор. бутанол	»	Четыреххлористый углерод	9,55	7,03	83,42	34,1	14,8	1,35	0,518	0,114	0,174

бромпропеном, имеют значительно меньшее содержание бромпроизво ных, чем, например, азеотропная смесь, образованная этанолом, вод и бромистым пропилом или бромистым изобутилом, хотя указанные вы бромпроизводные имеют более низкие температуры кипения и долж были бы содержаться в азеотропных смесях в относительно бо́льших кол чествах, чем бромистый пропил или бромистый изобутил.

Система н-пропанол — вода — дипропилформаль должна, несомнен иметь глубокую аналогию с системой этанол — вода — диэтилформа благодаря близости функциональных свойств компонентов, образующи эти системы. По аналогии с другими азеотропными смесями, наприм образованными спиртами, водой и сложными эфирами уксусной или м равьиной кислот, или спиртами, водой и углеводородами, можно ож дать, что увеличение температуры кипения двух других компоненто должно приводить к увеличению относительного содержания воды в тре компонентной азеотропной смеси.

Противоречие этому положению составов азеотропных смесей, образо ванных этанолом, водой и диэтилформалем, а также н-пропанолом, во дой и дипропилформалем, приводит к заключению о том, что данные о с ставе последней ошибочны.

На основании аналогичных соображений можно придти также к за ключению о сомнительности данных о составах других трехкомпонентны азеотропных смесей, не подчиняющихся общей закономерности. Данны о составах указанных азеотропных смесей требуют уточнения.

Таким образом, рассмотрение данных, приведенных в табл. 1, подтвер ждает существование в трехкомпонентных системах закономерной связ между растворимостью и летучестью.

Применительно к свойствам трехкомпонентных азеотропных смесе эта закономерность может быть сформулирована следующим образом В трехкомпонентных азеотропных смесях, образованных компонентам с ограниченной взаимной растворимостью, увеличивается по сравнени с соответствующими бинарными азеотропами относительное содержани тех компонентов, которые обладают наименьшей раствори мостью. Найденная закономерность имеет важное практическое значени при выборе разделительных агентов для процессов азеотропной и экстрак тивной ректификации.

ВЫВОДЫ

1. На основании рассмотрения экспериментальных данных о свойствах бинарных и трехкомпонентных азеотропных смесей подтверждено нали чие связи между растворимостью и относительной летучестью, описанной в работе [1].

2. Показано, что в трехкомпонентных азеотропных смесях, образован ных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью, увеличи вается по сравнению с соответствующими бинарными азеотропами относи тельное содержание тех компонентов, которые обладают наименьшей взаимной растворимостью.

3. На основе применения указанной закономерности сделано заклю чение об ошибочности имеющихся в литературе данных о составах неко торых трехкомпонентных азеотропных смесей.

Институт прикладной химии
Ленинград

Поступила
31.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Коган, Жур. физ. химии, 29, 1470, 1955.
2. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, М., 1951.

ФИЗИЧЕСКОМ ИСТОЛКОВАНИИ УРАВНЕНИЙ ДЕ-БРОЙЛЯ*

Н. И. Кобозев

{вантовая механика, совмещая широкую фактическую обоснованность звитым математическим аппаратом, оставляет не раскрытым физиий смысл основных своих положений, в том числе главного из них — цставления о корпускулярно-волновой природе материи. В резуль- этого уже в течение 25 лет, прошедших после создания квантовой меіки, ее основное представление — о фазовой волне частицы — не т физического истолкования и понимается в чисто символическом сле.

)то символическое (борновское) толкование фазовых волн как «волн оятности» тесно граничит, если не просто сливается, с махизмом, как при этом не вероятность является абстрагированным отображеі реальных соотношений в природе, а, наоборот, эти соотношения реируются свойствами вероятности. Подобное толкование удовлетво- математическому формализму теории, но не разъясняет физической оны явления и стоит в явном несоответствии с той вполне реальной ью, которую волновые свойства материи играют в поведении микроктов.

Іо, отклонив борновскую трактовку, приходится признать, что фиский смысл соотношений де-Бройля остается столь же неясным, как тверть века назад при их установлении.

3 соответствии с этим эффекты, которые связаны с волновыми свойми материи — туннельный эффект, аномальные активные сечения, кализация частиц, — имеющие основное значение не только для физино и для химии, поскольку ими определяется природа ковалентной зи и механизм электронных процессов, также не получают в квантовой анике физического объяснения.

'о, что в руководствах по квантовой механике, в том числе и совет- [2, 3], выдается за такое объяснение, представляет не более как про- констатацию формальной согласуемости этих эффектов с соотноше- м неопределенности Гейзенберга, что́ ни в какой мере не раскры- их объективной физической природы.

{вантовые свойства микрообъектов представляют особое качество маии, не сводимое к классической механике и статистике. Наличие этих йств ведет к закономерному ограничению точности в определении соіния этих объектов во времени и пространстве, но отнюдь не лишает состояния объективной реальности.

Существование объективного качественного различия между макроикрообъектами отвечает тому, что не только регистрируемая прибора- но и действительная картина движения квантовой нерелятивистской тицы, например электрона, в пространстве-времени существенно ичается от аналогичной картины для макрообъектов и подчиняется гим законам [3].

Необходимым элементом изучения и описания всякого движения явтся понятие данного момента времени, с которым связываются другие

* Данная статья, представляющая собой обобщение ранее опубликованных в X работ автора по проблемам кинетики [1], печатается в порядке обсуждения *(ред.)*

параметры частицы — ее пространственные координаты, энергия, им-пульс. В современной физике в это понятие вкладываются два, равно не-удовлетворительных, содержания: в классическом смысле под данным моментом понимается сколь угодно тонкий слой времени; в квантово-механической трактовке этот параметр определяется на основе соотношения неопределенности

$$\Delta t \geqslant \frac{h}{\Delta E}; \qquad \Delta t \geqslant 2h \frac{m}{(\Delta p)^2} \qquad (1)$$

как неустранимая ошибка наблюдения, связанная с неопределенностью энергии (ΔE) или импульса (Δp).

Неудовлетворительность этих определений очевидна. Первое из них физически фиктивно: бесконечно тонкий слой времени представляет не физический параметр, а абстрактное понятие, заимствованное из геометрии. Второе определение ведет к тому, что ширина данного момента для частицы оказывается зависящей от акта измерения, т. е., по существу от произвола наблюдателя.

Естественно, что, пользуясь такими определениями, нельзя построить правильную объективную картину физического явления.

Пока длительность изучаемого процесса значительно превышает возможную ширину «данного момента» (как, например, у макротел), то этой шириной можно пренебречь по сравнению с измеряемым интервалом. Но для элементарных квантовых актов такое пренебрежение оказывается уже неприемлемым.

Однако сущность вопроса заключается не в том (как ставится эта проблема Гейзенбергом и Бором), на сколь тонкие слои разрезается «наблюдателем» по оси времени движущаяся система, а в реальном физическом поведении частицы на временно́й границе.

В классической физике содержались два допущения: первое,— что все объекты жестко связаны с временно́й границей, и второе, что временная граница является общей для всех объектов.

Оба эти допущения не удовлетворяют фактам современной физики. Квантовая механика пытается исправить классическую картину при помощи соотношения неопределенности, которое позволяет состояние объекта рассматривать в пределах конечного временного интервала Δt, зависящего от условий наблюдения, причем фактическое состояние частицы на временной границе признается непознаваемым.

Между тем последовательный анализ основных соотношений квантовой механики — уравнений де-Бройля — дает возможность подойти к объективной физической картине поведения квантовых частиц на временно́й границе и отсюда найти путь к физическому объяснению квантовых эффектов.

При этом анализе мы будем исходить из того положения, что фундаментальным, оправданным широким опытом, соотношениям физики должны отвечать не фикции и не символы, а объективные свойства материи.

Основным предметом нашего рассмотрения будет поведение свободных частиц, обладающих массой покоя, которые для краткости мы будем называть тяжелыми частицами.

Подойдя с сформулированной выше позиции к соотношениям де-Бройля для таких частиц:

Полная энергия частицы с массой $m = mc^2$ = энергии фотона $= h\nu$. (2)

Импульс частицы со скоростью $v = mv$ = импульсу фотона $= \frac{h\nu}{c'} = \frac{h}{\lambda_\Phi}$ (3)

$' = c^2/v$ — фазовая скорость, $\lambda_ф$ — длина фазовой волны), в этих со-
шениях можно вскрыть физический смысл, кардинально отличаю-
я от обычного толкования и который, насколько нам известно, до
ор еще не был указан*.

бычное, ставшее традиционным толкование соотношений де-Брой-
ключается в том, что они представляют объединение корпускулярного
нового аспектов в описании тяжелых частиц путем приписывания
полнительных волновых свойств.

днако это толкование не раскрывает физического смысла соотноше-
2) и (3), представляя лишь общий комментарий к ним. По непосред-
ному и прямому своему физическому содержанию уравнения де-
ля являются не чем иным, как выражением закона сохранения энер-
и импульса при «переходе» тяжелой частицы в легкую — в неко-
й «фотон» (мы его назовем «i-фотоном») с частотой ν:

$$\text{тяжелая частица} \rightarrow i\text{-фотон} \tag{4}$$

го ясно видно из той формы, в которой выше записаны эти соотноше-
2), (3) и в которых по их прямому смыслу не содержится ничего дру-
*. Математическому условию этого «перехода» (2), (3) должен отве-
не фиктивный, не символический, а некоторый реальный процесс
желой частицей. Установление его характера и является основной за-
нашего анализа.

пецифическая особенность изображенного «перехода» (4) заключается
, что его приходится считать мнимым в отношении энергии i-фотона,
ействительным в отношении его импульса. Это соответствует тому,
а опыте не наблюдается никакого излучения с частотой ν, эквива-
ной массе частицы, но наблюдается фазовая волна, эквивалентная
пульсу:

$$\lambda_ф = \frac{h}{mv}, \tag{5}$$

— скорость частицы, m — ее масса.

оотношению между групповой (v) и фазовой (c') скоростью фазовых
отвечает дисперсия, не осуществимая ни в какой обычной оптической
.

ис. 1, 2 изображают положение частицы A (черный прямо-
ьник) во временно-пространственном континууме в данной момент
ени, т. е. на нулевом фронте времени. Координаты $L - L$ символи-
ют пространственные измерения континуума (для простоты взято
; за единицу скорости принята скорость света в вакууме (c).
та схема является обычной при графическом изображении объеди-
ого пространственно-временного континуума.

вижение объекта в пространстве-времени может быть представлено
ложение его перемещения по пространственной координате L и пере-
ния самого временного фронта по оси t. Таким образом объект A
ет свое положение в пространстве, непрерывно оставаясь на нулевом
те времени.

классическом понимании, которое удержано и релятивистской тео-
нулевой фронт времени толкуется просто как граница, отделяю-

Подчеркнем, что всякое толкование уравнений де-Бройля, по самому их смыслу,
есть применение оптической аналогии к поведению тяжелых частиц. Метод
гии — один из основных в науке (аналогия частицы и упругого шара, гидроди-
и и электродинамики, ядра и капли и т. п.). Закономерность же оптической ана-
в механике микрообъектов оправдана всем развитием физики.

Сам де-Бройль смотрел на свои соотношения как на формальные выводы из
относительности, имеющие чисто символический характер. «...Волна (фазовая—
) не является физическим явлением в старом смысле слова, это— некоторое сим-
еское представление вероятности в пространстве и во времени» [4].

щая «прошлое» от «будущего», которой приписывается сколь угодно ма толщина по временной координате и неограниченная распространенн по пространству. По классическому представлению этот сколь угодно т кий по времени слой (L — L) (который мы будем называть N-област заключает в себе всю совокупность объектов, существующих в природ

Выше уже указывалась физическая неприемлемость такой карти и отмечалась неудовлетворительность ее исправления при помощи отношения неопределенности. Мы не претендуем в этой работе на как либо общее решение проблемы времени. Из этой проблемы мы выделя лишь один вопрос — о физической ширине данного момента для разн

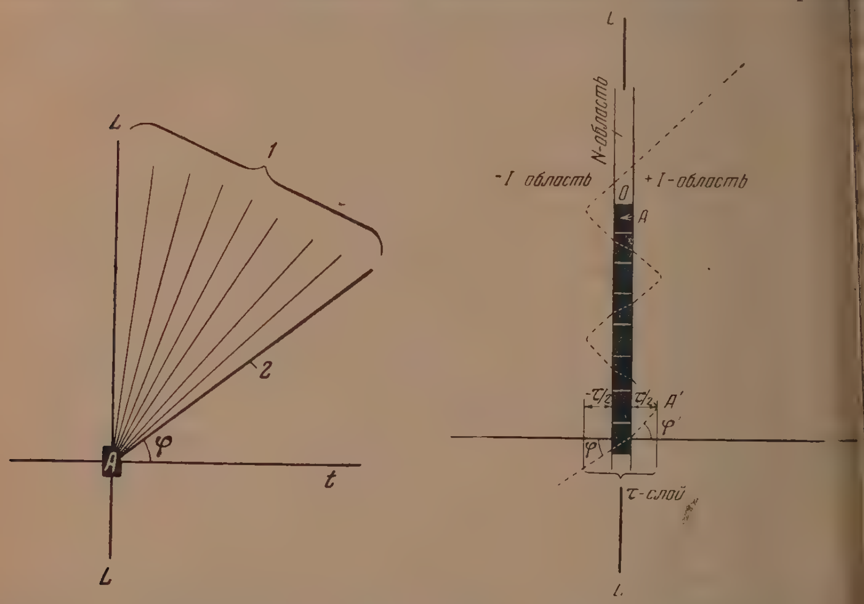


Рис. 1. *1* — траектории фазовых лучей (скорость $> c$); *2* — траектория светового луча (скорость c)

Рис. 2. *A* — тяжелая частица $\operatorname{tg}\varphi = c / n_m$ $\operatorname{tg}\varphi' = c^2 / v$

частиц, т. е. о поведении этих частиц на временной границе. Этот вопрос весьма актуален и в то же время более доступен анализу, чем проблема времени в целом, часть которой он составляет.

Обычные электромагнитные волны и связанные с ними световые кван ты (фотоны) распространяются по границе L — L в N-области. Заполнение этой области фотонами или тяжелыми частицами сообщает ей некоторую конечную временную толщину. Об этом «жестком» временном диаметре тяжелых частиц (т. е. о ширине для них N-слоя) — см. примечание на стр. 2002.

Под «жесткой» временной толщиной θ мы понимаем толщину N-области отвечающую геометрическому размеру частицы (см. примечание на стр. 2002). Хотя этот слой имеет конечную временную толщину, но в отношении него также нельзя допустить, чтобы он заключал в себе всю совокупность физических объектов и процессов в природе. Например, ясно, что в пре делах N-слоя не существует такой области, которая могла бы заключать в себе фазовые волны и i-фотоны с присущими им свойствами (см. выше). Отсюда следует, что единственной частью временно-пространственного континуума, где могут «распространяться» i-фотоны и фазовые волны (и где не существует обычных электромагнитных волн и фотонов), яв ляется какая-то часть $\pm I$-области, лежащей по обе стороны от нулевого фронта времени, т. е. от N-области.

В терминах времени, как текущей координаты, это означает, что пе-
:од частицы в i-фотон, выражаемый уравнением де-Бройля, сопряжен
смещением i-фотона (следовательно, и фазовой волны) со световой вре-
нной границы в I-область.

Ниже мы увидим, какой физический смысл имеет этот вывод.

Заштрихованный сектор (рис. 1) в I-области отвечает сверхсветовым
зовым скоростям для i-фотона (c^2/v) против субсветовой фазовой ско-
сти, равной c/n для обычных фотонов в N-области, заполненной тяже-
ми частицами с показателем преломления n, который соответствует
юой частице как микросреде. Это различие фазовых скоростей в N-
I-областях имеет фундаментальное значение для развиваемой оптиче-
ой аналогии. Оно позволяет углубить эту аналогию и рассматривать
временные области: N-область, с одной стороны, и прилегающие
ней $\pm I$-области, с другой,—как оптические среды разной оптической
отности, причем I-область по отношению к N-области представляет как
«сверхвакуум» (поскольку фазовая скорость в ней больше световой).

Подобное «оптическое расслоение» пространственно-временного кон-
нуума выражается в том, что показатель преломления I-области* от-
сительно N-области оказывается значительно меньше единицы и в при-
тствии тяжелой частицы равен

$$n_i = \frac{c}{n} \Big/ \frac{c^2}{v} = \frac{v}{nc} \ll 1, \tag{6}$$

Нетрудно понять физический смысл этой оптической аналогии: она оз-
чает, что i-фотон и фазовые волны, связанные с частицей, должны пре-
рпевать полное внутреннее отражение на границе I-области (куда они
спускаются») в N-область (т. е. обратно к частице) при критическом уг-
, определяемом из уравнения:

$$\sin \varphi_{\text{крит.}} \geqslant n_i = \frac{v}{nc}. \tag{7}$$

Условие полного внутреннего отражения фазовых волн на границе
- и I-областей точно определяется благодаря тому, что в системе про-
ранство-время (рис. 1 и 2) тангенс «угла падения» (φ) луча на гра-
ице: [N-область (частица) — I-область] равен фазовой скорости фотона
N-области, т. е.

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{n} \tag{8}$$

а единицу скорости принята скорость света в вакууме) и, следовательно,
n φ фиксирован и равен

$$\sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{1+n^2}} \tag{9}$$

ли (для больших n)

$$\sin \varphi \approx \frac{1}{n}.$$

---

* Мы рассматриваем положительную и отрицательную части I-области как опти-
ски одинаковые «среды» для фазовых волн. Это возможно потому, что волна де-Бройля
бладает обратимостью во времени, как это следует из неизменности ее фазового
ножителя $\cos 2\pi\nu(t - z/c')$ при одновременной перемене знака t и c'. Физически
о означает симметричность состояния частицы (i-фотона и фазовой волны) относитель-
нулевой временной границы, как это показывает уравнение Дарвина:

$$p_t = \sqrt{p^2 + \left(\frac{hqt}{m_0}\right)}$$

— начальная ширина пакета при $t = 0$; p_t— для момента t). Подобная симметрич-
ость, вытекающая из свойств фазовой волны, упрощает дальнейший анализ, но не
вляется его необходимым условием. Если будет указан принцип физической неэкви-
алентности $+I$- и $-I$-области для частицы, то он всегда может быть учтен дополни-
льно.

Отсюда условие полного внутреннего отражения фазовых волн на границе N- и I-областей выразится

$$\sin \varphi_{\text{крит.}} = \sin \varphi,$$

откуда

$$v \leqslant c \frac{n}{\sqrt{1+n^2}} \cdot \qquad (10)$$

Так как «показатель преломления» частицы очень велик, то с очень большой степенью приближения условие полного внутреннего отражения будет

$$v < c. \qquad (11)$$

Следовательно, полное внутреннее отражение i-фотона на границе N-, I-областей должно иметь место для всех реальных частиц.

Но из оптики известно, что даже при полном внутреннем отражении всегда имеет место проникновение колебаний в менее плотную среду на расстояние, соизмеримое с длиною волны. Отсюда следует весьма важный результат: фазовая волна отражается из I- в N-область не на самой временной границе (L — L), а заходит на некоторую глубину по оси времени, раздвигая в обе стороны временную границу существования частицы на некоторую ширину τ. Мы будем величину τ в дальнейшем называть «временной длиной» или «временной амплитудой» частицы*.

В своем известном исследовании полного внутреннего отражения А. А. Эйхенвальд [5] установил, что световая энергия колеблется в менее плотной среде по нормали к поверхности раздела с периодом, вдвое меньшим, чем период самой волны. Если применить эту оптическую аналогию, то углубление i-фотона в $\pm I$-область будет равно

$$\frac{1}{4} \frac{h}{mc^2}, \qquad (13)$$

временная амплитуда колебания i-фотона отосительно нулевого фронта времени выразится

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{h}{mc^2}, \qquad (14)$$

а полный период колебания i-фотона в τ-слое будет просто обратен его частоте:

$$T = 2\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{mc^2} . \qquad (15)$$

К близкой величине для τ приводит и использование экспоненциального закона затухания интенсивности при проникновении возмущения в менее плотную среду при полном внутреннем отражении.

В найденных соотношениях (10)—(15) находит свое точное отражение свойство непроницаемости временной границы за пределами узкого τ-слоя для каких бы то ни было частиц, так как сопряженный с частицей i-фотон

---

* Чтобы различать фазы временного колебания частицы, можно положительную фазу (переход в $+I$-область) назвать «временным опережением», а отрицательную — «временным запаздыванием» частицы:

$$\left.\begin{aligned} +\frac{1}{2}\tau &— \text{временное опережение частицы,} \\ -\frac{1}{2}\tau &— \text{временное запаздывание частицы,} \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

збежно должен претерпевать полное внутреннее отражение на этой нице. Полученное условие непроницаемости τ-слоя категорически ровергает возросшие на почве теории относительности кантианские пытки представить мир в виде четырехмерной «заранее заготовленной» тической системы, которая лишь постепенно взрезается нашим сознам по оси времени*.

Этот результат важен также в том отношении, что он по-новому освеет ограничение скорости для объектов: частица не может достигнуть рости света не только из-за релятивистского возрастания ее массы пергии до бесконечности, но и из-за условия непроницаемости временго τ-слоя. При этом последнее ограничение (из-за множителя $\sqrt{1+n^2}$) наступает хотя и крайне незначительно, но раньше, чем раничение Лоренца — Эйнштейна, так как частица раньше должна чезнуть» из физического пространства-времени (что, разумеется, незможно), чем ее масса дорастет до бесконечности. Поэтому действильной верхней границей скорости частицы является величина $n/\sqrt{1+n^2}$), очень близкая, но не равная скорости света.

Как видно из (13), (14), в пределах обычных скоростей временная амитуда не зависит от скорости частицы (v) и определяется ее массой поя. При $v \to c$ становится ощутимой релятивистская поправка:

$$\tau = \frac{h}{2m_0 c^2}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} = \tau_0\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}. \tag{16}$$

Таким образом при увеличении массы покоя (m_0) и скорости частицы временная амплитуда сокращается и в пределе ($m_0 \to \infty$ или $v \to c$) стрется к нулю.

Из проделанного анализа следует, что существование временной амплицы у тяжелых частиц непосредственно связано с наличием фазовой волк, обладающей сверхсветовой скоростью. В свою очередь, существовае фазовой волны связано с наличием у частицы массы покоя [см. уравние (2)].

Отсюда следует, что световые кванты (фотоны), как вполне релятистские частицы, не имеющие массы покоя и обладающие скоростью све, не обладают временной амплитудой, т. е. точно совпадают с нулевым онтом времени (L — L границей).

Это не значит, что фотоны вообще не обладают временным размером; и временно плоски в том смысле, что жестко связаны с нулевой временй границей,— собственно, они-то ее и определяют,— т. е. не имеют лебательного τ-слоя:

$$\tau_{\text{фотон}} = 0. \tag{17}$$

Хотя вопрос о частице в поле и выходит за рамки настоящей работы, едует указать, что в общем случае силовое поле, например электромагтное, не обязано иметь такую же временную амплитуду, как связанная ним частица (например, фотон). Таким образом, в общем случае:

$$\tau_{\text{поле}} > 0. \tag{18}$$

Толщина временного τ-слоя для тяжелых частиц весьма мала, даже для мых легких из них, так как частота i-фотона огромна. Например, для

* Например, Эйнштейн и Инфельд [6] определенно заявляют, что «теория относительности... явно предпочла статическую картину и нашла в этом представлении ижения как того, что существует в пространстве-времени, более удобную и о б ъ к т и в н у ю картину реальности» (стр. 191, подчеркнуто мною — *Н. К.*). Несомнно, абстрактно возможно создавать четырехмерные статические континуумы бой временно́й длины. Но, как ясно показывает наш анализ, это физически бессодерательно, так как за пределами τ-слоя не может быть никакой материи.

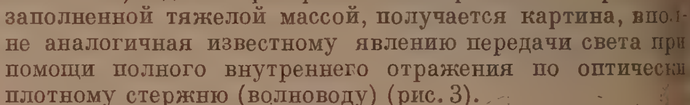
электрона при обычных скоростях τ составляет $0{,}4\cdot10^{-20}$ сек., для нейтрона (протона, Н-атома) — $2{,}2\cdot10^{-24}$ сек., для больших молекул ($M\sim300$) $\sim10^{-26}$ сек. и т. д.

Несмотря на незначительные абсолютные величины временной амплитуды, именно ей тяжелые частицы с малой массой обязаны появлением особых квантово-механических свойств.

Резюмируя, можно сказать, что для движения i-фотонов (а следовательно, и фазовых волн) вдоль пространственно-временной границы,



Рис. 3. *1* — оптически плотный стержень — волновод


заполненной тяжелой массой, получается картина, вполне аналогичная известному явлению передачи света при помощи полного внутреннего отражения по оптически плотному стержню (волноводу) (рис. 3).

Иными словами, предполагаемый в соотношениях де-Бройля i-фотон движется не по самой временной границе $L-L$, как обычные фотоны, а по волнообразной траектории, относительно которой эта граница играет роль геометрического места нулевых фаз.

Эта волновая траектория i-фотона непосредственно связана с фазовой волной частицы и позволяет вскрыть ее физический смысл.

Как известно, при полном внутреннем отражении всегда происходит сдвиг отраженного луча по плоскости отражения, в нашем случае — по пространственной координате $L-L$. Согласно теории полного внутреннего отражения, величина этого сдвига составляет около полуволны:


$$D\approx{}^1/_2\,\lambda_\phi \tag{19}$$

К этому же приводит построение на рис. 2*. Так как одним из измерений является время, то $\operatorname{tg}\varphi=c/n$, а $\operatorname{tg}\varphi'$ равен фазовой скорости $c'=c^2/v$, откуда

$$D=\tau c'={}^1/_2\,\lambda_\phi. \tag{20}$$

Полученный результат имеет важное значение, так как он показывает, что временная амплитуда частицы имеет пространственный эквивалент, — в виде сдвига отраженного луча, — и что этот эквивалент как раз выражается фазовой волной де-Бройля. Этим фазовая волна лишается характера физической фикции или чисто символического образа (Борн) и приобретает реальный физический смысл.

Временное углубление частиц также имеет вполне ясное физическое содержание. Вспомним, что уравнение де-Бройля, как уже говорилось выше, представляет не что иное, как выражение эквивалентности частицы и i-фотона в отношении их импульса и энергии. Это важное соотношение означает, что i-фотон, переходящий в область отражения (в τ-слой), может рассматриваться как та же частица, но движущаяся не по нулевому фронту времени, а колеблющаяся по временной координате в пределах

* Путь $A-A'-A$, в плане оптической аналогии, отвечает кривой вектора Умова — Пойнтинга при полном внутреннем отражении световых волн. Но в то время как вектор Умова — Пойнтинга проводится так, чтобы выражать нормаль к силовым линиям поля, пути на рис. 2 проходят так, что тангенсы их углов выражали фазовые скорости в N- и I-областях.

Отметим, что как кривые вектора Умова — Пойнтинга, так и кривые на рис. 2 не выражают хода обычного преломленного луча в менее плотной среде, так как такой ход имеет определенность только на путях, заметно бо́льших длин волн, здесь же путь как раз соизмерим с λ_ϕ. Поэтому пунктирную волнообразную линию на рис. 2 нужно рассматривать лишь как отображение периодического возврата «фазового луча» (следовательно, и i-фотона) на нулевой фронт времени, т. е. выражение колебательного процесса в τ-слое.

лоя. Физически это выражает тот ясный факт, что каждая частица с тялой массой обладает характеристической временной амплитудой или иной, которая и выражает ширину «данного момента» для частицы.

Этот результат является естественным. Представление о том, что временная координата тяжелой частицы может быть сжата до сколь угодно лой величины, т. е. что «данный момент» для такой частицы может ть по желанию «наблюдателя» сведен до бесконечно тонкой полосы кущего времени,— является вполне метафизическим и физически фиквным.

Нулевая толщина колебательного τ-слоя отвечает только частицам, шенным массы покоя (световые кванты, гравитоны). «Тяжелая» же чаица не может быть временно-плоской и необходимо обладает определенй временной амплитудой. Чем меньше тяжелая масса частицы, тем больамплитуда ее колебания по временной оси около нулевого фронта времени, т. е. тем шире τ-слой.

Положение же этого фронта фиксируется движением световых квантов, чно совпадающих с временной границей.

Итак, последовательное развитие оптико-механической аналогии иводит к выводу, что реальное поведение тяжелой частицы на пространвенно-временной границе может мыслиться аналогично явлению полно внутреннего отражения плоской волны на границе двух оптических ед: поток энергии — массы, аналогичный вектору Умова — Пойнтинга, лубляется в месте, занимаемом частицей, в менее плотную «среду» и, реходя за нулевой фронт времени, снова полностью отражается к этому ронту, пересекает его в обратном направлении и, таким образом, соверает колебание в τ-слое около нулевой границы времени, давая при отраении сдвиг по пространственной координате на длину фазовой полуволы* (рис. 2).

Можно показать, что фазовая волна и i-фотон физически неотделимы частицы, так как иначе они не смогли бы удержаться в физическом пространстве-времени. Действительно, если допустить (рис. 2), что, наприер, в точке O фазовая волна вместо «своей» частицы находит пустое мето (т. е. среду с показателем преломления, равным единице), то услоием ее полного внутреннего отражения, т. е. возврата на нулевой фронт ремени,— будет не уравнение (10), а

$$v \leqslant \frac{c}{\sqrt{2}}. \tag{21}$$

Следовательно, для частиц со скоростью, большей 0,7 c, имелась бы озможность «пробить» τ-слой и исчезнуть из физического пространства-ремени, что, очевидно, невозможно.

---

* Как уже говорилось, описанное колебательно-поступательное движение массыергии вдоль пространственно-временной границы аналогично движению энергии волноводе. Эта аналогия заходит достаточно далеко. Как известно, в электрических олноводах образуются электромагнитные волны, характеризующиеся медленным убсветовым) перемещением энергии (группы, амплитуды) и сверхсветовым перемеением фазы. При этом соотношение между групповой и фазовой скоростью таких волн очно подчиняется уравнению де-Бройля для скорости частицы и связанной с ней фаовой волны [7].

Подчеркнем, что картина полного внутреннего отражения фазовых i-фотонов на ранице N- и I-областей, являющаяся результатом последовательного развития тической аналогии, как и всякая аналогия, играет роль вспомогательного построеия для раскрытия объективного содержания явления, в данном случае — реального оведения тяжелой частицы во времени.

Таковым является ее осцилляция в τ-слое, внешне аналогичная поведению электроагнитной волны в оптически плотном стержне или электрическом волноводе.

Из этой аналогии, конечно, не следует идентичность или хотя бы близость физическо механизма колебания электромагнитной энергии на границе двух сред и тяжелой астицы на временной границе.

Нельзя требовать полного совпадения и формальной схемы этих явлений. Словом, десь нужно считаться с теми же ограничениями, как и в других физических аналогиях.

Таким образом пространственно-временное совпадение частиц и фазовой волны (следовательно, и i-фотона) является условием стабильного существования частицы в пространстве-времени. Следовательно, фазовая волна имеет физическую реальность только как пространственный эквивалент временного опережения (амплитуды), т. е. как «шаг частицы» в τ-слое по пространству и как выражение ее колебательного состояния в этом слое.

Объективной же физической реальностью является «частица — временной осциллятор», совершающая в τ-слое колебания около нулевого фронта времени с определенной частотой и амплитудой*.

Это особое специфическое свойство микрообъектов, обладающих тяжелой массой, практически утрачивается у макротел из-за очень большой массы покоя и ничтожной τ-амплитуды и исчезает у релятивистских частиц (фотонов) из-за отсутствия тяжелой массы (следовательно, и фазовой волны) и световой скорости движения.

В противоположность субъективной трактовке «данного момента» в духе соотношения неопределенности наш анализ приводит к установлению для частиц объективной характеристической ширины «данного момента» как ширины осцилляционного τ-слоя.

Это характеристическое время тяжелой частицы может быть названо ее колебательным или квантовым временем в дополнение к трансляционному или световому времени, как формы классического механического движения.

Такое разделение времени, вытекающее из нашего анализа, является естественным и даже необходимым: состояние частиц не может определяться тем количеством трансляционного времени, которое измерил «наблюдатель» от какого-то условного нулевого момента. Такое «субъективное время» не входит ни в одно фундаментальное уравнение для частицы. С другой стороны, строгая причинность явлений требует, чтобы будущее поведение частицы определялось ее состоянием в данный момент. Таким «данным моментом» для тяжелой частицы, как ясно из сказанного, является не фиктивный бесконечно тонкий слой времени и не какой-либо измеренный «наблюдателем» промежуток трансляционного времени, а ее собственное характеристическое квантовое время, т. е. временная амплитуда.

τ-время частицы есть реальное и объективное ее свойство, не зависимое от присутствия и измерительной работы «наблюдателя»; для частицы существуют только те события, которые находятся в пределах ее квантового времени (временной амплитуды).

---

* Вопрос о связи частиц и полей выходит за рамки настоящей работы и в ней не разбирается.

Для проводимого анализа безразлично, существует ли данная частица самостоятельно, или она является возбужденным состоянием соответствующего поля,— важно лишь, имеет ли она массу покоя и связанную с ней фазовую волну.

Но дальнейшее углубление анализа, возможно, приведет к соприкосновению нашей концепции, временной осцилляции с теорией вакуума (полевой теорией частиц) (см. [8, 9]). В связи с этим следует напомнить о толковании Шредингером [10] теории электрона Дирака.

Шредингер показал, что дираковское уравнение можно интерпретировать в том смысле, что в отсутствие сил составляющие скорости движения электрона распадаются на две компоненты. Первая — постоянно-направленная, принимает любое значение от 0 до c; вторая является периодической с очень большой частотой колебания и очень малой амплитудой. С этой колебательной компонентой, по Шредингеру, связаны спиновые свойства электрона. Представляется вероятным, что это «дрожание» электрона стоит в прямой связи с его временной осцилляцией в τ-слое и может быть физически понято на этой основе.

Это тем более вероятно, что шредингеровская частота для электрона ($\nu_e = 2 m_0 c^2/h$) как раз отвечает его временной амплитуде: $\tau = 1/\nu_e$.

Теория вакуума также приводит к вибрации электронов в поле нулевых колебаний. Таким образом, представление о свободной частице как о пространственно-временном осцилляторе не чуждо современным теориям элементарных частиц и квантовых полей.

Обосновывая и отстаивая объективную реальность пространства ремени, В. И. Ленин в то же время подчеркивал неизбежность измения наших представлений об этих объективно-реальных формах бытия порядке приближения к их абсолютному познанию: «Человеческие дставления о пространстве и времени относительны, но из этих относильных представлений складывается абсолютная истина, эти относителье представления, развиваясь, идут по линии абсолютной истины, прижаются к ней. Изменчивость человеческих представлений о пространзе и времени так же мало опровергает объективную реальность того и угого, как изменчивость научных знаний о строении и формах движения терии не опровергает объективной реальности внешнего мира», «...ш «опыт» и наше познание все более приспособляются к *объективному* остранству и времени, все правильнее и глубже их *отражая*.» [11].

Введение, взамен условного «данного момента», представления о хактеристическом квантовом времени частицы (τ-слое), выражающем реьную ширину «данного момента» частицы, представляется назревшим необходимым шагом. Это характеристическое квантовое время непосредвенно связано с величиной наименьшей временной неопределенности стицы $\Delta t_{\text{миним}}$, даваемой уравнением Гейзенберга:

$$\Delta t_{\text{миним}} = 2\tau = \frac{h}{mc^2}. \tag{22}$$

Однако временная амплитуда частицы никак не может рассматриваться к результат «ошибки» наблюдателя в определении энергии, так как никое «воздействие прибора» на частицу не может привести к ее уничтоению, т. е. к неопределенности энергии порядка mc^2, а между тем только этом случае временная амплитуда может быть сжата до нужной величи (порядка τ). Эта «неопределенность» или «ошибка» в энергии вполне терминирована и связана с тем что, поместившись на нулевом (светом) фронте времени, «наблюдатель» действительно должен констатироть периодическое исчезновение частицы из N-области, благодаря ее пеходу в I-область (т. е. в τ-слой), в состояние, не контролируемое световми квантами.

Эта осцилляция частицы в пределах τ-слоя происходит, конечно, одиково и в присутствии, и в отсутствие «наблюдателя». Именно из-за этой ременно-пространственной «зыби», на которой с огромной частотой каются все частицы с тяжелой массой, «наблюдатель» и не может фиксировать состояние частицы в границах времени меньше τ и в границах ространственной длины меньше l, связанных между собою гейзенберовким соотношением (для плоского движения):

$$l^2 = \frac{2h}{m}\tau. \tag{23}$$

В этом смысле ограничения, налагаемые соотношением неопределенности на наименьшую временную и пространственную длину объекта, озникают не при столкновении «наблюдателя» и «объекта», а лежат в рироде самого объекта, являясь результатом этой «зыби», которая ограниивает точность идеального наблюдения так же, как броуновское колебаие тонких нитей ограничивает точность реальных физических приборов.

В этой связи представляется знаменательным, что броуновская диффуионная картина движения частицы при наложении квантовых условий риводит к той же зависимости между пространственным смещением (l) временем (τ), которое дается соотношением неопределенности (23).

Действительно, легко видеть, что гейзенберовское соотношение между еопределенностью смещения и времени [уравнение (23)] имеет точно ту же орму, что и эйнштейновское уравнение для броуновского движения или иффузии (плоское движение):

$$l^2\nu = 4D\tau = (\lambda v)\tau, \tag{24}$$

где l — среднее квадратичное смещение броуновской частицы, отвечающее времени τ; D — коэффициент диффузии; λ — свободный пробег; v — скорость; ν — частота броуновских импульсов. Таким образом, «коэффициент диффузии» квантовой частицы под действием пространственно-временной «зыби» должен иметь вид:

$$D = \frac{h}{2m}. \tag{25}$$

Можно показать, что наложение квантовых условий на броуновскую частицу действительно приводит к этому выражению.

Частота броуновских импульсов квантовой частицы выразится

$$\nu = \frac{v}{\lambda}. \tag{26}$$

Исключив λ из уравнения (24), получим

$$l^2 = \frac{v^2}{\nu}\tau = \frac{mv^2}{2\nu}\frac{2\tau}{m} = \frac{E}{\nu}2\frac{\tau}{m}. \tag{27}$$

Наложив на энергию частицы квантовое условие $E = h\nu$, получим выражение:

$$l^2 = \frac{2h}{m}\tau \quad \text{или} \quad D = \frac{h}{2m}, \tag{28}$$

совпадающее с соотношением неопределенности (23)—(25).

Если сопоставить по существу диффузионный, а не волновой характер уравнения Шредингера с диффузионным же характером соотношения Гейзенберга, то становится естественным представление об универсальной временно-пространственной «зыби», сообщающей квантовым частицам вполне реальные, а не возникающие лишь в порядке «неточности» наблюдения «микрокачания» во времени и пространстве. Сейчас, после открытия и истолкования сверхтонких эффектов — лэмбовского сдвига $2^2 s_{1/2}$ уровня водородного атома и дополнительного магнитного момента электрона, — повидимому, уже трудно сомневаться в реальности флуктуационных нулевых колебаний «вакуума». Но нужно считать, что не только эти сверхтонкие эффекты, но и основные квантовые эффекты (туннельные переходы, аномальные сечения, делокализация частиц) также связаны с временно-пространственной осцилляцией частиц.

Существование временной амплитуды у тяжелых частиц, и притом разной длины, приводит к тому, что реальный фронт времени (τ-слой) является слоем конечной и неравной толщины. Поэтому для микрообъектов понятие одновременности состояний существенно видоизменяется, но с другой стороны, чем в теории относительности. Как уже говорилось, световые кванты фиксируют нулевое положение временной границы. Поэтому все «освещенные» объекты расположены на общем нулевом фронте времени. Однако такие объекты не составляют всего содержания системы тяжелых частиц. На нулевом фронте времени, помимо световых квантов (и других возможных релятивистских частиц), существует только часть тяжелых частиц, именно тех, которые находятся в нулевой фазе своего колебания в τ-слое.

Аналогично, разрез системы по любой временной координате не дает всей совокупности частиц. Полностью все объекты, содержащиеся в системе, могут быть совмещены лишь на конечном временном интервале, равном амплитуде наиболее легкой и наиболее медленной частицы.

Эта «фундаментальная неодновременность» или «временная дисперсия» тяжелых частиц является их основной особенностью, лежащей в основе квантово-механических закономерностей их поведения.

Поэтому, в противоположность классической, квантовая механика по необходимости является механикой неодновременных состояний.

Возможно, что в этом пункте полученные выводы несколько прибли-
ются к многовременному формализму современной квантовой электро-
амики (Томонага), а также к схемам Штакельберга — Файнмана с
смотрением двухстороннего движения электронов—позитронов во вре-
ни [12].

Пока эти представления рассматриваются, скорее, как формальные
четные схемы, и мы не беремся выделить из них физическое содержание;
сама потребность в видоизменении обычных представлений о времени,
идимому, становится все более настойчивой.

В заключение рассмотрим, какие квантовые свойства тяжелых час-
могут получить физическое объяснение на основе развитого пред-
вления о тяжелой частице, как временном осцилляторе, без прив-
ения каких-либо дополнительных гипотез о характере этой ос-
илляции* и свойствах τ-слоя.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗЛОЖЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Первым и основным следствием из формулированных положений
яется особый характер траектории тяжелых частиц. На нулевом
онте «классический» непрерывный характер имеет только траектория
она (рис. 4,*а*). Для тяжелой же частицы эта траектория имеет непре-
вный вид только в пределах, не
ьших ее τ-слоя (рис. 4,*б*), для
кого слоя меньшей ширины, в
тности для нулевого фронта
емени пространства, эта траек-
рия приобретает «пунктирный»
антовый характер (рис. 4,*в* и *г*).
к как наблюдение за частицей
егда включает акт ее соударения
другой «пробной частицей», то
ктически опыт дает поведение
стицы не в ее собственном
слое, а в «пробном τ-слое», рав-
м τ- или θ-слою «пробной части-
ы» (о θ-слое см. ниже). Поэтому
ли «пробный τ-слой» тоньше
слоя частицы, то ее пребывание
этом слое обязательно будет че-
доваться с пропусками в связи с
реходом в более широкий соб-
венный τ-слой.

Рис. 4. *а* — движение фотона по нулевому фронту времени (световой границе); *б* — движение тяжелой точечной частицы в собственном τ-слое; *в* — движение той же частицы в «пробном» τ-слое, меньшем τ-слоя частицы; *г* — движение той же частицы по нулевому фронту времени, т. е. в «пробном» τ-слое, равном нулю; *д* — движение более тяжелой частицы в τ-слое

Для электрона, как наиболее
гкой из тяжелых частиц (не
итая нейтрино), τ- и θ-слои всех других «пробных частиц» (квантов,
омов, атомных ядер) исчезающе малы сравнительно с шириной его
бственного τ-слоя, и поэтому его наблюдаемая траектория всегда имеет
ерывистый, квантовый характер.

Для частиц с конечным размером в пунктирной траектории «точки»
меняются на «тире» (в одномерном пространстве), где длина черточки
ражает размер частицы (σ). С увеличением размера частицы и ее массы,
также с уменьшением ее скорости «шаг частицы» (т. е. ее фазовая волна)
ановится короче, «тире» сближаются, и квантовая, пунктирная траекто-
ия все более приближается к сплошной (рис. 4). Вместе со слиянием

* То, что эта осцилляция носит особый и более сложный характер, чем это пред
авлено в схемах (1—4), ясно из того, что эта схема непосредственно (при неизмен-
ости метрики трансляционного и квантового времени) не выражает скорости движения
стицы.

«пунктира» траектория частицы все более прижимается к нулевой границ[е], т. е. становится все более «классической». Этому отвечает и этим объясняе[т]ся тот основной факт, что волновые свойства частиц утрачиваются с рост[ом] их массы. Напомним (см. стр. 1996), что волнообразную линию н[а] рис. 4,*б*,*в*,*г* не следует отождествлять с фактическим путем частицы в τ-сло[е], который не дается нашим анализом. Однако то, что мы условно называе[м] «траекторией частицы», правильно отражает основные свойства ее истин[]ного пути, а именно колебательный и непрерывный характер движени[я] частицы в ее τ-слое и распад ее траектории на квантовые элементы («пунк[]тир») при сужении «пробного τ-слоя».

Соотношения, указанные в примечании *, ничего принципиально н[е] изменяют и существенны лишь тем, что указывают верхний предел дл[я] толщины временного слоя, заполненного тяжелыми частицами атомно[й] массы. Как видно, этот предел лежит не выше 10^{-24} сек. Для электрона такая толщина вполне пренебрежима по сравнению с его τ-амплиту[]дой.

Поэтому по отношению к другим тяжелым частицам траектория элект[]рона, как указывалось, всегда имеет прерывистый, квантовый характер, вследствие чего его поведение не описывается классической механикой. Такая периодическая траектория, представляющая чередование «появле[]ния» и «исчезновения» частицы (благодаря ее колебанию в τ-слое), може[т] быть аппроксимирована как некоторая «волна», амплитуда которой в дан[]ной точке определяет «вероятность» появления там частицы.

В этой периодичности появление частицы на нулевом (световом) фронте пространства-времени и заключается физическая основа борновской трактовки фазовой волны как «волны вероятности», с той принципиальной поправкой, что «волнуется» не вероятность, а колеблется сама частица в τ-слое.

Нужно сказать, что представление о периодичности («пунктирности») траектории элементарных частиц в пространстве - времени, т. е. о воз[]можности их «появления» и «исчезновения», стоит на пороге физики как назревшая идея. Она уже высказывалась в некоторых частных формах.

* Наряду с колебательным τ-слоем у частицы существует еще жесткий θ-слой, отвечающий ее «временному диаметру». Так как для *i*-фотона роль скорости света играет фазовая скорость c', то этот диаметр равен

$$\theta = \frac{\sigma}{c'} = \sigma \frac{v}{c^2} \tag{29}$$

или с релятивистской поправкой

$$\theta = \sigma \frac{v}{c^2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{30}$$

σ — электромагнитный диаметр электрона $\sim 10^{-13}$ см).

Соотношение (29) легко получается графически из рис. 2.

Для частиц с небольшой тяжелой массой и размером $\tau \gg \theta$, например для электрона, временная амплитуда равна $0{,}4^{-20}$ сек., а временной диаметр в зависимости от скорости составляет от $\theta\,(1\ \text{eV}) = 0{,}65 \cdot 10^{-26}$ до $\theta\,(\beta_{\text{част}}\, v = 0{,}5\, c) = 1{,}4 \cdot 10^{-24}$ сек.

Наибольший временной диаметр электрона отвечает скорости $v = \sqrt{0{,}5}\, c$ и равен $\theta_{e_{\text{макс}}} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$ сек., т. е. еще в 2500 раз меньше ширины τ-слоя. Таким образом, по сравнению со своей временной амплитудой, сам электрон может рассматриваться как временная точка. Подобное соотношение справедливо вообще для всех нуклонов с тепловыми скоростями. Но максимальный временной диаметр нейтрона или протона $\theta_{n,\,p\ \text{макс}} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$ сек. уже соизмерим с их временной амплитудой $\tau_{n,\,p} = 2{,}2 \cdot 10^{-24}$ сек. Для атомов:

$$\theta_{\text{ат}} > \tau_{\text{ат}}.$$

ример, Шредингер считал, что частотная составляющая движения трона связана с его осцилляцией между дираковскими состояниями жительной и отрицательной энергии. Я. И. Френкель [13], развивая ставления Шредингера, предлагал схему «регенеративного» смеще- электрона путем «появления» рядом с ним (каким образом — он не няет) «пары» электрон — позитрон с последующей нейтрализацией трона исходным электроном, который благодаря этому заменяется ым электроном в несколько смещенном положении.

Іодобные схемы выглядят искусственно из-за общего недостатка: их «некуда девать» исчезающий электрон и «неоткуда взять» появляю- ся.

Развиваемая концепция, устанавливая различие между световым нтом времени и колебательным τ-слоем частицы, естественно разре- т эту трудность: чтобы образовать квантовую «пунктирную» траекто- , электрону не нужно ни переходить на отрицательный уровень ргии, ни аннигилировать с позитроном соседней «пары»: достаточно ь перейти со световой границы в τ-слой и появиться на нем в следую- фазе колебания. Неудовлетворительность представлений Шредин- а и Френкеля заключается также в том, что явление «исчезновения — явления» (т. е. квантовый характер траектории) у них связывается нно с электроном и не должен быть свойствен другим частицам (нукло- , нейтрино и др.). По нашей концепции это явление представляет версальное свойство всех частиц, обладающих массой покоя.

Фундаментальной особенностью частиц, обладающих колебанием -слое, и, следовательно, прерывистой квантовой траекторией, яв- тся возможность разминуться в τ-слое со встречным объектом, обойдя по временной координате. В механике неодновременных состояний явление представляет не физический парадокс, а естественное и законо- рное событие. Чтобы частица могла «перешагнуть» через встречный ект, нужно, чтобы размер этого объекта (σ) был соизмерим с «шагом тицы», т. е. с длиной ее фазовой волны.

Это свойство тяжелых частиц позволяет дать физическое объяснение ьма важному явлению — туннельному эффекту, не получающему квантовой механике ничего близкого к такому объяснению.

Сущность туннельного эффекта, как известно, состоит в способности крочастиц, например электронов, проходить через барьер при полной ргии частиц E, меньшей высоты барьера φ.

Специфическая и непонятная черта этого явления заключается в том, для прохождения через барьер частице, казалось бы, необходимо бывать внутри барьера, а там ее полная энергия неизбежно должна азаться меньше потенциальной, т. е. кинетическая энергия должна инять отрицательное, а импульс мнимое значение, что, разумеется, возможно.

Этому явлению дается следующее «объяснение» на основании принципа определенности, которое перешло и в советские руководства [2, 3]: ление энергии на потенциальную и кинетическую предполагает, что мы аем одновременно и координаты и импульс частицы, а это противоречит инципу неопределенности; обнаружить же частицу внутри потенциаль- го барьера можно и при условии $E<\varphi$, но для этого мы должны фикси- вать ее координаты в пределах, меньших ширины барьера, а это, соглас- тому же принципу, должно создать дополнительную неопределенность пульса, достаточную, чтобы поднять частицу изнутри барьера на его верхность.

В этом «объяснении» открыто предполагается, что наше незнание одно- еменно импульса и координаты (т. е. состояние сознания наблюдателя) наше наблюдение за состоянием частицы внутри барьера (т. е. вмеша- льство наблюдателя в явление) представляют необходимое условие реа- зации самого явления — туннельного эффекта.

Между тем очевидно, что, например, α- и β-распад или холодная эм сия электронов из металла происходят независимо от того, наблю или не наблюдаем мы за частицами при их прохождении внутри барьера мы их констатируем далеко за его пределами, где никакое соотноше неопределенности уже не может повлиять на их предыдущую судь

Квантовая механика оказывается неспособной ответить на основ вопрос — каково реальное состояние частицы внутри барьера, т. е. области отрицательной кинетической энергии?

Временная осцилляция тяжелых частиц в τ-слое позволяет разъясн этот вопрос: частица с небольшой массой «перешагивает» через барь т. е. огибает его по временной коор нате (рис. 5), совсем не попадая внут барьера, так как в той области прос ранства, где расположен барьер, фаза колебания по τ-слою не совпадает с н левым фронтом времени, на котором с средоточен полный потенциал барье частица приходит в эту область рань или позже, чем туда по оси t переместит энергетический барьер. Это и есть физ ческое условие возможности туннельно перехода. Чтобы это условие было вы полнено, нужно, чтобы шаг частицы бы больше ширины барьера и величина вр менной амплитуды частицы не была ма сравнительно с временной амплиту поля на барьере.

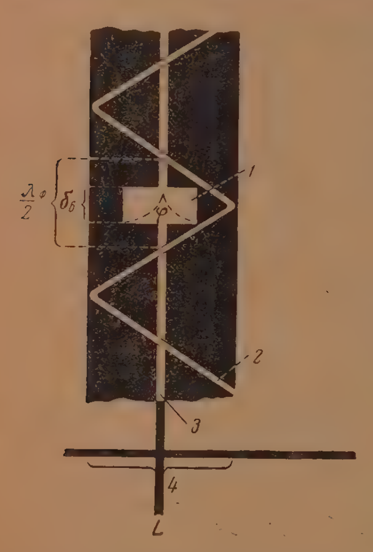


Рис. 5. *1* — потенциальный барьер в τ-слое частицы; *2* — траектория частицы в τ-слое; *3* — нулевой фронт времени; *4* — τ-слой частицы.

Из того, что фотон, как релятиви ская частица, не имеет временной ампл туды, не следует, как уже говорилось, чт и само поле тоже является вполне вре менно-плоским, т. е. лишенным време ной глубины.

Вместе с тем уже совсем неправдопо добно предположить, что временная глу бина поля бесконечно велика, и что, сле довательно, в любом месте своего τ-слоя частица встречает полны потенциал поля.

Здесь нет необходимости уточнять вопрос,— колеблется ли поле пределах некоторого τ-слоя, аналогично тяжелой частице, или в это слое происходит постепенное спадание потенциала в обе стороны от нуле вой границы (рис. 5). Эта задача, имеющая самостоятельное значение выходит за рамки проблемы свободной частицы. Существенно то, что пр обоих решениях этой задачи тяжелая частица, при соблюдении указан ных выше условий, может «перешагнуть» через потенциальный барьер т. е. осуществить туннельный переход.

Из сказанного также следует способность частиц с небольшой масс например электронов, «перешагивать» в τ-слое и через другие частиц при соблюдении тех же условий.

Такому «перешагиванию» должно отвечать уменьшение числа столкно вений медленных электронов с частицами, т. е. понижение эффективног сечения частиц по отношению к таким электронам.

Сокращение активного сечения молекул по отношению к медленны электронам, как известно, действительно наблюдается в эффекте Рамза уэра*.

* Это явление осложняется тем, что электроны атомов или молекул сами обладаю большой временной амплитудой. Поэтому разминуться с ними в τ-слое летящему эле трону труднее, благодаря чему здесь наблюдаются экстремальные значения сечений

аким образом, развиваемая концепция временной осцилляции частиц келой массой дает физическое разъяснение ряду их основных кван-х свойств.

днако некоторые важные квантовые эффекты, как, например, явление ально больших активных сечений и некоторые другие, остаются пока физического объяснения. Понимание подобных явлений требует нения характера временной осцилляции частиц в τ-слое и физических ств этого слоя.

Зряд ли нужно указывать, что развиваемая концепция ни в какой не претендует на законченность. Автор сочтет свою задачу выпол-ной, если эта статья окажется полезной в постановке вопроса о харак-стическом, квантовом времени частиц и о понимании, на этой основе, нтово-механических процессов.

ВЫВОДЫ

1. Соотношения де-Бройля должны толковаться как выражение пере-а тяжелой частицы в новое состояние, недоступное световым квантам, менно — перехода в τ-слой, за нулевой фронт времени, на котором цествуют только световые кванты и другие возможные релятивистские тицы, лишенные массы покоя.

Физически это значит, что всякая частица с тяжелой массой является еменным осциллятором», т. е. она не пребывает постоянно на нулевом онте времени, а колеблется около него с временной амплитудой

$$\tau = \frac{h}{2mc^2} \quad \text{и частотой} \quad \nu = \frac{1}{2\tau}.$$

2. Ширина «данного момента» для тяжелой частицы не выражается оль угодно тонким слоем времени (по классической физике) или неустра-мой неопределенностью измерения (по принципу Гейзенберга). Эта рина есть объективное характеристическое свойство частицы и выра-ется ее временной амплитудой τ. Представления о конечной ширине анного момента» частицы и о ее «временной осцилляции» являются зически эквивалентными.

Характеристическое время (τ) тяжелой частицы может быть названо колебательным или квантовым временем, в отличие от трансляцион-го или светового времени, как формы классического механического ижения. Для частицы существуют только те события, которые лежат пределах ее квантового времени.

3. Вследствие наличия у тяжелых частиц различной временной ампли-ды и зависимости от массы и скорости, реальный фронт времени (τ-слой) ляется слоем конечной и неравной толщины, т. е. тяжелые частицы ладают свойством «фундаментальной неодновременности» или «времен-й дисперсией». Поэтому полностью все объекты, содержащиеся в системе, гут быть совмещены лишь на конечном временном интервале, рав-м амплитуде наиболее легкой и наиболее медленной частицы.

Таким образом реальный фронт времени имеет слоистое или зонное роение, причем каждому слою отвечает набор частиц с определенной ссой покоя и скоростью. По своей ширине (τ) эти слои располагаются следующем порядке*:

$$\tau_{\text{нейтрино}} > \tau_{\text{электрон-позитрон}} > \tau_{\text{мезоны}} > \tau_{\text{нуклоны}} > \tau_{\text{атомы}} > \tau_{\text{молекулы}} > \tau_{\text{фотоны}}.$$

4. Временная амплитуда частицы имеет пространственный эквива-ент в виде сдвига или «шага частицы» по нулевому фронту пространства-

* Мы помещаем нейтрино в начале ряда как самую легкую нерелятивистскую стицу.

времени, равного длине фазовой полуволны. Это и есть физический смы[сл] волны де-Бройля.

5. Условием перехода частицы в τ-слой и сохранения ее там являет[ся] $v < c$ или $c' = c^2/v > c$. В этом заключается физический смысл сверхсвет[о]вой фазовой скорости тяжелых частиц. Световые кванты и другие возмож[н]ые релятивистские частицы, как не удовлетворяющие этому услови[ю,] не обладают временной осцилляцией и, в этом смысле, являются време[н]но-плоскими, т. е. их временная координата постоянно совпадает с нул[е]вым фронтом времени и определяет его положение.

6. С тяжелой частицей связан реальный колебательный процесс — ее осцилляция в τ-слое. Но энергия и частота этого колебания (i-фотона) не могут реализоваться в излучении, так как в I-области невозможн[о] существование световых квантов: это — нерелятивистская часть простран[]ственно-временного континуума. Импульс же частицы (или i-фотона) реализуется в виде сдвига или «шага частицы» по нулевому фронту про[]странства-времени, в форме ее фазовой волны (см. п. § 4).

7. Неравенство $v < c(n/\sqrt{1-n^2})$, очень близкое к $v < c$, есть услови[е] полного внутреннего отражения фазовых волн из I-области (из τ-слоя), т. е. условие непроницаемости τ-слоя для частиц. Это условие, сново[й] точки зрения, освещает принцип недостижимости скорости света тяжелыми частицами и ясно показывает фиктивность попыток трактовать ми[р] как статический пространственно-временный континуум, лишь постепенно взрезаемый нашим сознанием по оси времени.

8. Рассмотрено применение указанных представлений к трактовке траектории тяжелых частиц, туннельного эффекта и активных сечений при столкновениях.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 2.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 28, 2067, 2234, 1954.
2. Э. В. Шпольский. Атомная физика, т. I, ГИТТЛ, М.—Л., 1949, стр. 449 и сл.
3. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, ГИТТЛ, М.—Л., 1949, стр. 385—387 и др.; Усп. физ. наук, 45, 195, 1951.
4. Л. де-Бройль, Введение в полновую механику, ОНТИ, 1934, стр. 115.
5. А. А. Эйхенвальд, ЖРФ-ХО, 41, 131, 1909.
6. А. Эйнштейн, И. Л. Инфельд, Эволюция физики, ОГИЗ, 1948.
7. Л. де-Бройль, Электромагнитные волны в волноводах и полых резонаторах, ИИЛ, М., 1948.
8. А. Соколов и Д. Иваненко, Квантовая теория поля, ГИТТЛ, М. — Л., 1952.
9. Д. И. Блохинцев, Усп. физ. наук, 42, 76, 1950.
10. E. Schrödinger, Ber., 418, 1930.
11. В. И. Ленин, Соч., т. 14, Изд. 4, стр. 162, 174.
12. Сборник статей «Новейшее развитие квантовой электродинамики», ИИЛ, М., 1954.
13. Я. И. Френкель, Усп. физ. наук, 42, 69, 1950.

К ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Г. М. Бартенев

Аморфные вещества в силу особенностей молекулярного строения ко переохлаждаются и сохраняют ниже температуры кристаллизации пределенно долго аморфную структуру. Аморфные вещества могут одиться в жидком, твердом, а в случае высокомолекулярных соеди-ний, в высокоэластическом состоянии.

В теориях вязкости жидкостей обычно не рассматривается влияние пряжения на вязкость. Между тем учет этого фактора позволяет понять дность пластического и хрупкого состояний аморфных веществ и пе-од последних с повышением температуры от твердого к вязкотеку-у состоянию.

Молекулярная теория механических свойств дисперсных систем на-дится лишь в начальной стадии развития. В дисперсных системах іяние напряжения является решающим фактором, определяющим ос-вные особенности этих систем.

Теории, рассматривающие влияние напряжений, в основном являются номенологическими теориями деформации [1—5]. Исключением яв-ется теория вязкости и пластичности, предложенная Г. Эйрингом [6, 7], ходя из молекулярно-кинетических представлений о тепловом движении жидкостях и твердых телах [1, 8].

Согласно представлениям, развитым Я. И. Френкелем, тепловое дви-ние в жидкостях и аморфных твердых телах представляет собой ко-бательно-поступательные движения частиц. Частицы некоторое время ходятся в положении равновесия, совершая колебательные движения, затем вследствие тепловых флуктуаций, перемещаются в новое равно-сное положение, преодолевая некоторый энергетический барьер, обу-овленный наличием соседних частиц и силами взаимодействия. Эти едставления могут быть распространены и на тепловое движение в сперсных системах, где под частицей следует понимать коллоидную стицу.

Время «оседлой жизни» частицы по Я. И. Френкелю определяется едующей формулой

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}, \qquad (1)$$

е U — энергетический барьер (энергия активации), τ_0 — предэкспоненциаль-ый множитель, равный для низкомолекулярных веществ примерно 10^{-12} сек., для дисперсных систем на порядок — два больше.

В отсутствие внешних сил перемещения (перескоки) частиц происхо-т по всем направлениям пространства. Наличие внешней силы приводит перераспределению перескоков таким образом, что число их в направ-нии силы возрастает, а в противоположном — уменьшается (это явление жно назвать вынужденной диффузией).

Эти качественно правильные физические представления не привели Эйринга к точной формуле, вследствие неоправданных упрощений. ормула, предложенная Эйрингом для установившегося течения, имеет

следующий вид

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2\lambda k^*}{a} \operatorname{sh} \frac{\lambda a^2 P}{2kT}. \qquad (2)$$

Здесь и в дальнейшем: $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации сдвига, P — напряжение сдвига, λ — расстояние между соседними равновесными положениями, a — среднее расстояние между частицами, k^* — константа, рассчитываемая в теории абсолютных скоростей реакций и зависящая от температуры.

При малых напряжениях сдвига формула (2) переходит в закон вязкого течения Ньютона, а соответствующее выражение для вязкости $\eta = P/\dot{\varepsilon}$ — в формулу Френкеля.

Формула (2) выведена Эйрингом в предположении, что при наличии тангенциальной силы все перескоки частиц можно рассматривать происходящими только в двух направлениях пространства — прямом и обратном. При выводе формулы отсутствовал должный учет влияния координационного расположения соседних частиц на энергетический барьер. Вызывает также сомнение целесообразность применения теории абсолютных скоростей реакций к тепловому движению частиц.

Ниже рассматривается молекулярная картина установившегося ламинарного течения аморфных веществ, по возможности лишенная указанных недостатков. Кинетика процесса деформации не рассматривается*.

3. О ЗАКОНЕ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассматривая установившееся течение под действием тангенциальной силы, разобьем молекулярную систему, состоящую из изодиаметричных частиц, на скользящие относительно друг друга элементарные слои толщиной $\varkappa\lambda$, где $\varkappa$ — число порядка нескольких единиц, λ— имеет прежнее значение. Перемещение каждого слоя относительно нижележащего осуществляется перескоками частиц в преимущественных направлениях под действием тангенциальных напряжений. Скорость относительного перемещения слоя, равная разности скоростей движения соседних слоев, постоянна при установившемся течении, при котором тангенциальная сила равна силе внутреннего трения. Скорость относительного перемещения δv равна средней относительной скорости перемещения частицы в слое в направлении скольжения.

Введем сферические полярные координаты θ и φ. Положительное направление полярной оси $\theta = 0$ совпадает с направлением тангенциальной силы F, а начало системы координат связано с центром тяжести частицы.

Выберем промежуток времени t, намного больший, чем время перескока τ. Если считать, что энергетический барьер** одинаков по всем направлениям, то при $F = 0$ все направления перескоков равновероятны, а время перескока определяется формулой (1). Общее число перескоков равно $n = t/\tau$, а число перескоков в направлении произвольного телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ равно

$$dn = \frac{t d\Omega}{\tau 4\pi} = \frac{t}{4\pi\tau_0} e^{-U/kT} d\Omega. \qquad (3)$$

При наличии тангенциальной силы необходимо учесть влияние поля напряжений на энергетический барьер по всем направлениям. Для этого, согласно Эйрингу [6, 7], из энергетического барьера надо вычесть эле-

* Феноменологические теории кинетики деформации твердых тел рассмотрены в работах [1—5].

** Под энергетическим барьером понимается разность между потенциальными энергиями в максимуме потенциального горба и в равновесном положении частицы в соответствии с представлениями Я. И. Френкеля об энергии активации в жидкостях.

тарную работу, совершаемую за один перескок внешней силой против кмолекулярных сил. В произвольном направлении перескока эта ра- ı равна $\delta A = \lambda_1 \delta F \cos\theta$, где λ_1 — расстояние от положения равновесия максимума потенциального горба, δF — тангенциальная сила, прихо- цаяся на одну частицу, θ — угол между направлением силы и направ- ием перескока.

Так как $\delta F = P/N^{2/3}$, где P — тангенциальное напряжение, N — число тиц в см³ (примерно равное $1/a^3$), то элементарная работа $\approx \lambda_1 a^2 P \cos\theta$.

Заменяя в формуле (3) U на $U - \delta A$ и обозначая

$$\omega = \lambda_1 a^2, \quad z = \omega P/kT, \tag{4}$$

лучим

$$dn = \frac{t}{4\pi\tau} e^{z\cos\theta} \sin\theta d\theta d\varphi, \tag{5}$$

время τ выражается формулой (1).

Перескоки в направлении телесного угла $d\Omega$ за время t дают слага- щую перемещения частицы в направлении тангенциальной силы, рав- о $\lambda dn \cos\theta$. Средняя скорость перемещения частицы в направлении ıы равна

$$\delta v = \frac{\lambda}{t}\int \cos\theta\, dn.$$

Скорости перемещения частицы в направлениях, перпендикулярных нгенциальной силе, в среднем равны нулю.

Записывая в развернутом виде, получим

$$dv = \frac{\lambda}{4\pi\tau}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{z\cos\theta}\cos\theta\sin\theta d\theta d\varphi = \frac{\lambda}{2z^2\tau}\{(z-1)e^z + (z+1)e^{-z}\}. \tag{6}$$

Учитывая, что скорость деформации сдвига равна $\dot{\varepsilon} = \delta v/\varkappa\lambda$, получим рмулу, отличную от формулы Эйринга:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\varkappa\tau z}\left\{\operatorname{ch} z - \frac{\operatorname{sh} z}{z}\right\} = \varphi(z)/\tau. \tag{7}$$

Определяя затем эффективную вязкость из соотношения $P = \eta\dot{\varepsilon}$, лучим формулу, учитывающую влияние напряжения сдвига на вяз- ость:

$$\eta = \frac{\varkappa kT\tau}{\omega}\,\frac{z}{z\operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z}. \tag{8}$$

Выше при выводе формул предполагалось (как это делается обыч- о), что энергетический барьер не зависит от направления перескока. то предположение не является точным.

Известно, что в жидких и аморфных твердых телах существует ближ- ий порядок. Частица (атом или молекула) окружена ближайшими сосе- ями в правильном порядке, напоминающем координацию соседних ато- ов в кристаллах. Вследствие этого частица, в зависимости от направ- ения перескока, встречает различные по величине энергетические пре- ятствия. Поэтому энергетический барьер U должен быть определен как ункция координат θ' и φ', связанных с ближним порядком.

При перескоке частицы в новое равновесное положение эта система оординат поворачивается в соответствии с новым угловым распределе- ием соседних частиц. Вследствие этого энергетический барьер в любом овом равновесном положении частицы выражается одной и той же ункцией $U = U(\theta', \varphi')$.

Из сказанного следует, что вероятность перескока зависит от направления и в отсутствие внешней силы. Вместо формулы (3) запишем

$$dn = \frac{t}{4\pi\tau_0} \exp\{-U(\theta', \varphi')/kT\}\, d\Omega'. \tag{9}$$

Далее, определяя среднее время, приходящееся на один перескок, как $\tau = t/n$, находим

$$\tau = \tau_0 \Big/ \frac{1}{4\pi} \int \exp\{-U(\theta', \varphi')/kT\}\, d\Omega'. \tag{10}$$

Эта формула совпадает с формулой (1), если под U понимать среднее значение энергетического барьера, определенного следующим образом:

$$\exp(-U/kT) = \frac{1}{4\pi} \int \exp\{-U(\theta', \varphi')/kT\}\, d\Omega'. \tag{11}$$

При наличии тангенциальных напряжений надо $U(\theta', \varphi')$ заменить на $U(\theta', \varphi') - \delta A$, где $\delta A = \omega P \cos\theta$, причем θ, φ — прежняя система координат, связанная с тангенциальной силой. Число перескоков зависит как от направления телесного угла $d\Omega'$, так и от направления телесного угла $d\Omega$.

Вместо (9), получим следующее выражение:

$$dn = \frac{t}{(4\pi)^2\tau_0} \exp\{-[U(\theta', \varphi') - \omega P \cos\theta]/kT\}\, d\Omega\, d\Omega'. \tag{12}$$

Так как переменные со штрихом и без штриха являются независимыми, то в результате интегрирования по θ' и φ' придем к формуле (5) и последующим (6)—(8), где τ имеет смысл, определяемый выражением (10).

Выше был рассмотрен случай изодиаметричных частиц. Для анизодиаметричных (асимметричных молекул, палочко- и пластинчатообразных коллоидных частиц) энергетический барьер зависит не только от координации соседей, но и от ориентации частицы, определяемой полярными координатами θ'' и φ''. Так как эти переменные также не зависят от переменных θ и φ, то в результате получим те же формулы (6) — (8), где энергетический барьер есть усредненная величина по переменным с одним и двумя штрихами.

Выше при выводе формул не был учтен также эффект переноса количества движения в результате обмена слоев частицами. В действительности, вследствие перескоков по всем направлениям слои обмениваются между собой частицами аналогично тому, что наблюдается в газах.

Наибольший обмен частицами имеет место при малых тангенциальных напряжениях. Оценку «газовой» составляющей силы трения произведем в этом случае. Как известно, вязкость газов определяется приближенной формулой $\eta = \frac{1}{3}\rho\lambda\bar{c}$, которая, если положить $\bar{c} = \lambda/\tau$, где λ — длина, τ — время пробега, может быть записана иначе: $\eta = \lambda^2\rho/3\tau$. Для грубой оценки «газовой» составляющей вязкости η' и пропорциональной ей добавочной силы трения применим аналогичную формулу, в которой λ и τ означают путь и время, приходящиеся на один перескок. Для низкомолекулярных веществ η' составляет величину, примерно равную 10^{-3} пуаз. Следовательно, для жидкостей с вязкостью $\eta \gg 10^{-3}$ пуаз «газовой» составляющей силы трения можно пренебречь.

Полученные выше формулы строго применимы к простым аморфным веществам. Однако для качественной оценки они могут быть применены и к дисперсным системам с пространственной структурой, если вязкостью дисперсионной среды пренебречь и учесть явление тиксотропии.

Общая формула вязкости (8) получает более простое выражение в пре-
льных случаях: малые и большие напряжения.

При малых напряжениях сдвига ($z \ll 1$) формула (7) переходит в нью-
овский закон вязкого течения $\dot{\varepsilon} = P/\eta_0$, где ньютоновская, или на-
льная, вязкость η_0 равна

$$\eta_0 = \frac{3\varkappa\tau_0 kT}{\omega} e^{U/kT}. \tag{13}$$

жно принять $\varkappa \approx 2$ и $\omega \approx a^3$*. В результате, полученная формула отли-
ется от формулы Я. И. Френкеля численным коэффициентом (6 вместо
).

Таким образом вязкость при малых напряжениях практически не за-
сит от напряжения сдвига, но зависит от температуры — положение
рошо известное из опыта и впервые объясненное Эйрингом [6, 7].

Этот случай целиком применим для маловязких жидкостей, у которых
увеличением напряжения сдвига переход от ламинарного к турбулент-
ному течению происходит раньше, чем наступает нарушение условия
$\ll 1$.

В случае больших напряжений ($z \gg 1$) формула (8) не всегда реали-
ется по ряду причин. Например, в случае простых жидкостей по причине
рбулизации потока, в случае дисперсных систем — по причине разруше-
ия структуры и перехода вследствие этого к иному механизму течения.

ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ И ПЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Из формулы (7) следует, что произведение $\dot{\varepsilon}\tau = \varphi(z)$ есть функция
лько безразмерного параметра z. На рис. 1 схематически изображена
обобщенная кривая течения, охватывающая все состояния (реализуемые
и нереализуемые) стационарного тече-
ния аморфного вещества при любых
напряжениях, температурах, разме-
рах частиц и энергиях актива-
ций.

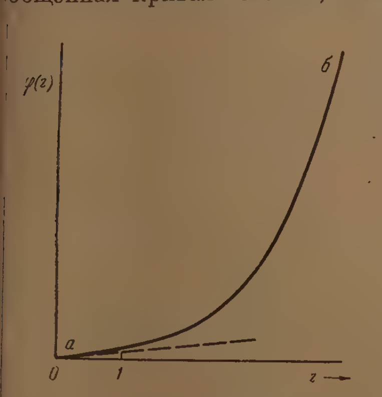


Рис. 1. Обобщенная кривая тече-
ния: $\varphi(z) = \dot{\varepsilon}\tau$, $z = \omega P / kT$;
$a — z \ll 1$; $б — z \gg 1$

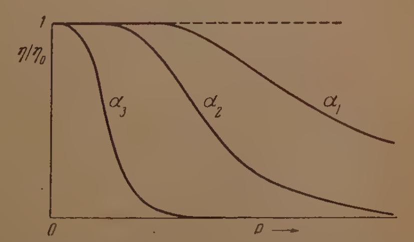


Рис. 2. Зависимость отношения эффек-
тивной вязкости к начальной от нап-
ряжения сдвига при различных значе-
ниях параметра $\alpha = \omega / kT$ ($\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1$)

Для практических целей на опыте обычно получают зависимость
корости деформации от напряжения. Эта зависимость часто выражается
ривой такого же типа, как и обобщенная. Поэтому анализ обобщенной
ривой имеет непосредственно практический интерес.

Как видно из рис. 1, область малых напряжений характеризуется
риближенно линейным ходом кривой и практически постоянной вяз-

* В случае дисперсных систем параметр ω может значительно отличаться от объема
оллоидных частиц.

костью; область больших напряжений — нелинейной зависимостью и вязкостью, падающей с возрастанием напряжения по показательному закону.

Величина параметра $\alpha = \omega/kT$ определяет интервал напряжений в котором вязкость практически постоянна и равна η_0. Чем меньше α, тем до больших напряжений действует закон вязкости течения Ньютона. Сказанное иллюстрируется кривыми на рис. 2.

Таким образом, при переходе от веществ с малыми к веществам с большими размерами частиц параметр α возрастает, а поэтому область постоянной вязкости сужается. Этим отчасти объясняется, что отклонение от ньютоновского течения было обнаружено не на простых, а на сложных (органических, дисперсных и др.) системах [9—13].

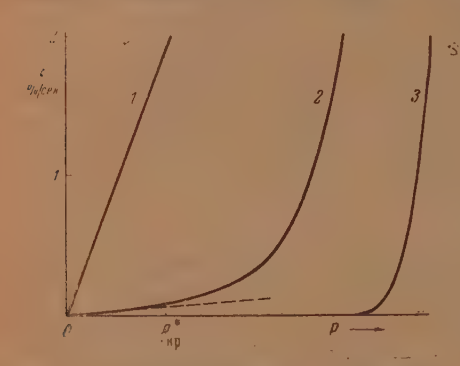


Рис. 3. Кривые текучести: *1* — вязкотекучее ($T > T^*$); *2* — переходное ($T = T^*$); *3* — пластическое состояние ($T < T^*$)

Характер экспериментально наблюдаемых кривых текучести сильно изменяется с понижением температуры в силу зависимости энергии активации U и времени перескока τ от температуры. Теоретические кривые текучести при различных температурах могут быть получены из соотношения $\dot{\varepsilon} = \varphi(z)/\tau$, если известна обобщенная кривая текучести.

Как видно из рис. 1, условие $z = 1$ соответствует переходу от ньютоновского к неньютоновскому течению. Условное критическое напряжение $P_{кр} = kT/\omega$, соответствующее этому условию, имеет различные значения для различных веществ и температур.

Обычно в экспериментальной практике точность измерения скорости деформации, соответствующая 10^{-4} сек.$^{-1}$, считается достаточной. На рис. 3 в соответствующем масштабе приведены кривые течения согласно формуле (7) при высокой, средней и низкой температурах. При высоких температурах вещество ведет себя как ньютоновская, при средних как аномальная жидкость и при низких — как пластическое тело с условным пределом текучести. Следовательно, одно и то же аморфное вещество или дисперсная система при различных температурах может находиться в вязкотекучем, переходном и пластическом состояниях — вывод, известный из других работ, феноменологически рассматривающих влияние напряжений на деформацию твердых тел.

Произвол в выборе точности измерений и масштаба изображения кривых, ограниченный лишь практической целесообразностью и экспериментальными возможностями, приводит к условности понятий о вязкотекучем и пластическом состояниях. Температура переходного состояния также условна и зависит от точности измерения*.

Принимая точность измерения, указанную выше, условную температуру перехода T^* от вязкотекучего к пластическому состоянию определим как температуру, при которой величина $\dot{\varepsilon}(1) = 0{,}368/\varkappa\tau^*$ (где τ^* — время перескока при $T = T^*$) на порядок величины больше, чем точность измерения (т. е. равна 10^{-3} сек$^{-1}$). Отсюда следует, что при температуре перехода время $\tau^* = 2 \cdot 10^2$ сек. Следовательно, условная температура перехода T^* равна температуре, при которой время «оседлой жизни» частицы в ненапряженном материале по порядку величины равно минуте. Соответст-

* Эта температура, в отличие от температуры стеклования T_g, не зависит от временного режима, так как характеризует установившиеся процессы деформации.

но условное критическое напряжение для переходного состояния равно $P_{кр} = kT^*/\omega$.

Кривая 3 на рис. 3 сходна с кривой, обычно получаемой для пластических тел. Слияние этой кривой ниже условного предела текучести с осью абсцисс является кажущимся. Этот результат в настоящее время хорошо известен из экспериментальных данных.

Таким образом течение в жидком и твердом состояниях подчиняется одному и тому же механизму. Разделение на вязкотекучее и пластическое состояние является условным, зависящим от выбора масштаба. Ньютоновское течение имеет место как в жидких, так и в твердых телах, а интервал напряжений, в котором вязкость практически постоянна, тем меньше, чем ниже температура и больше размеры частиц.

Как известно, в твердом состоянии аморфное вещество может быть пластическим и хрупким. Хрупкое состояние достигается тогда, когда с понижением температуры условный предел текучести, смещаясь в сторону больших напряжений, достигает значений хрупкой прочности материала. Переход из пластического в хрупкое состояние характеризуется температурой хрупкости $T_{хр}$, зависящей от временного режима испытания. С понижением температуры пластическое состояние переходит в хрупкое, причем разность температур $T^* - T_{хр}$ определяет ширину температурного интервала пластичности.

Размеры частиц аморфного вещества или дисперсной системы определяют ширину интервала пластичности: чем больше размеры частиц, тем шире интервал пластичности. Это можно видеть из сравнения дисперсной системы с силикатным стеклом. Для дисперсной системы с размерами частиц 50 Å и $T^* \approx 300°$K имеем $\eta_0 = 4 \cdot 10^8$ пуаз и $P^*_{кр} = 0{,}34$ кг/см²; для силикатного стекла с размерами частиц 2,5 Å (ионами кремния и кислорода) и $T^* \approx 800°$ K имеем $\eta_0 = 0{,}9 \cdot 10^{13}$ пуаз и $P^*_{кр} = 7200$ кг/см²*.

Определяя температуру хрупкости (по Тамману) как температуру, при которой начальная вязкость имеет значение 10^{13} пуаз, видим, что дисперсная система имеет широкий интервал пластичности, в котором начальная вязкость изменяется на пять порядков величины. У силикатного стекла интервал пластичности практически отсутствует**.

Таким образом нижняя граница интервала пластичности (температура хрупкости) для различных веществ характеризуется одинаковым значением вязкости $\eta_0 \approx 10^{13}$ пуаз, а верхняя (условная температура перехода) — различными значениями начальной вязкости, тем меньшими, чем больше размеры частиц аморфного вещества или дисперсной системы.

Различие свойств дисперсной системы и силикатного стекла состоит также в резко отличных значениях условного критического напряжения $P^*_{кр}$. В первом случае критическое напряжение меньше, а во втором — больше хрупкой прочности этих материалов. Вследствие этого хрупкое разрушение дисперсной системы происходит значительно ниже температуры перехода, а хрупкое разрушение силикатного стекла происходит сразу ниже этой температуры***.

* При других температурах, не близких к абсолютному нулю, $P_{кр}$ имеет тот же порядок величины. В практических условиях измерения вязкости силикатных стекол величина напряжений $P \ll P_{кр}$. Поэтому у силикатных стекол в жидком и твердом состоянии должно наблюдаться ньютоновское течение.

** Вследствие этого температуру стеклования силикатных стекол иногда определяют как температуру перехода из вязкотекучего в хрупкое состояние.

*** Разделение материалов на хрупкие и пластичные условно, так как один и тот же материал в зависимости от условий опыта может находиться как в хрупком, так и в пластическом состоянии. Тем не менее это разделение имеет некоторый физический смысл. Например, силикатное стекло при обычных условиях практически сразу переходит из вязкотекучего в хрупкое состояние и поэтому в пластическом состоянии не наблюдается, за исключением высоких всесторонних давлений [14]. Такой материал можно назвать хрупким. Дисперсные системы (тиксотропные) имеют широкий интервал пластичности, а полимеры — широкий интервал высокоэластичности. Поэтому первые можно назвать пластическими, а вторые — эластическими материалами.

Условная температура перехода, зависящая от типа вещества, характеризуется одинаковым значением времени «оседлой жизни» частиц, а, следовательно, в соответствии с формулой (1) примерно одинаковым отношением энергии активации к температуре перехода. Поэтому отношение энергии активации к температуре перехода должно быть одинаковым для всех веществ.

Например, полагая $\tau^* = 10^2$ сек. и $\tau_0 = 10^{-12}$ сек., получим из формулы (1), что $U \approx 64\ T^*$ кал/моль, где T^* выражена в °K. Это соотношение совпадает с ранее полученным [15] для стандартной температуры стеклования $T_g^{(\text{ст})}$, при которой время «оседлой жизни» также равно 10^2 сек. Эта температура определяется по точке перелома на кривой линейного расширения при скорости нагревания 3 град./мин., принятой в качестве стандартной. Совпадение условной температуры перехода и стандартной температуры стеклования является случайным, так как при других скоростях нагревания температура стеклования имеет иные значения.

Существует распространенное мнение, что стандартной (или близкой к ней) температуре стеклования соответствует одно и то же значение вязкости, равное для всех веществ примерно 10^{13} пуаз. Для силикатных стекол, у которых стандартная температура стеклования и температура хрупкости близки друг к другу, это в действительности и наблюдается. Для других веществ, имеющих интервал пластичности, вязкость при температуре стеклования может быть значительно меньше.

О МЕХАНИЗМЕ И ЗАКОНЕ ТЕЧЕНИЯ ТИКСОТРОПНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В предыдущем разделе все рассуждения, строго говоря, относились к структурам, практически не разрушающимся вплоть до перехода ламинарного течения в турбулентное.

Для дисперсных систем разрушение структуры в процессе течения [9—13] становится существенным фактором, изменяющим ход кривой течения (при больших напряжениях) примерно так, как это схематически изображено на рис. 4. Вследствие разрушения структуры отклонение кривой вверх происходит резче, что приводит для дисперсных систем к дополнительному снижению условного предела текучести.

Согласно П. А. Ребиндеру [9] дисперсные системы подразделяются на коагуляционные и конденсационные структуры и неструктурированные системы.

В неструктурированных коллоидных растворах или суспензиях коллоидные частицы не связаны друг с другом в окружающей их жидкой (дисперсионной) среде вследствие малой концентрации или наличия стабилизующих факторов. В таких системах течение происходит, как в вязкой среде с невзаимодействующими частицами, по механизму Эйнштейна — Гатчека.

Конденсационные структуры, образуемые химическими связями главной валентности, действующими между частицами, являются прочными и необратимыми структурами (после разрушения). При наличии палочкообразной или цепной форм частиц эти структуры образуют (даже при малых концентрациях дисперсной фазы) жестокую или эластичную сетку, пронизывающую весь объем. Эти системы составляют особый класс тел и ниже не рассматриваются.

Коагуляционные структуры образуются слабыми остаточными ван-дер-ваальсовыми силами, действующими между частицами через тонкие жидкие прослойки, образуют упругую или эластичную сетку, подверженную легкому разрушению при нагревании или при механическом воздействии, являются обратимыми (тиксотропными) структурами. После

анического разрушения структура постепенно и полностью восстанавливается.

Для возникновения тиксотропных структур по П. А. Ребиндеру необходимы три условия: 1) наличие частиц коллоидных размеров, находящихся в интенсивном тепловом (броуновском) движении, обеспечивающих в результате эффективных соударений большое число сцеплений и развитие пространственной структуры (сетки); 2) наличие коагуляционных участков на поверхности частиц; 3) достаточно большое число частиц, необходимое для пронизывания всего объема среды пространственной сеткой.

Слабые обратимые связи обеспечивают в тиксотропных дисперсных системах проявление пластических свойств. Каждая частица, являющаяся элементом пространственной сетки, связана с ближайшими соседями слабыми связями, легко разрушаемыми тепловым движением. Вследствие этого тепловое движение коллоидных частиц аналогично тепловому движению атомов и молекул в простых жидкостях, а время «оседлой жизни» коллоидной частицы зависит от сил связи и температуры и определяется формулой (1), где предэкспоненциальный множитель на один-два порядка больше, а энергетический барьер приобретает несколько иной смысл, чем в случае простых аморфных веществ. Преодоление коллоидной частицей энергетического барьера есть в основном разрыв связи с соседними. Следовательно, барьер имеет смысл потенциальной энергии связи между частицами.

Вследствие отрыва частиц и присоединения их в других местах сетки, последняя в отдельных малых частях перестраивается, сохраняя, однако, в целом одни и те же макроскопические свойства.

После отрыва и перемещения частицы в новое положение восстановление связей с другими частицами происходит не мгновенно, а во времени. То же самое происходит с частицами механически разрушенной структуры в процессе постепенного восстановления пространственной сетки. В этом и заключается молекулярная причина тиксотропных свойств.

Для коагуляционных структур время восстановления связей сравнимо с обычными масштабами времени, для простых жидкостей оно много меньше. При высоких температурах время «оседлой жизни» меньше, чем при низких. Соответственно этому меньше и время, в течение которого происходит процесс восстановления связей. Поэтому силы сцепления между частицами и энергетический барьер (для равновесных состояний системы) с повышением температуры уменьшаются. Равновесная структура с повышением температуры «разрыхляется». Отсюда следует, что для тиксотропных систем формула (1) усложняется, так как U есть функция τ.

Скорость тиксотропного восстановления разрушенной структуры зависит от времени «оседлой жизни» и времени, необходимого для полного восстановления связей, и характерного для данной системы: чем меньше то и другое, тем больше скорость тиксотропного восстановления равновесной структуры.

Молекулярная динамическая модель тиксотропных систем, развитая выше, позволяет понять механические свойства их. Прежде всего становится вполне ясным, что следует понимать под разрушением структуры в этих системах. Под этим термином надо понимать неполное восстановление связей до их равновесного значения, вследствие уменьшения под влиянием напряжений времени «оседлой жизни». Предельно невосстановленные связи соответствуют предельно разрушенной структуре при больших напряжениях, когда частицы практически уже не сцеплены друг с другом.

Загиб кривой течения (рис. 4) вверх и выход вновь на прямую объясняется разрушением структуры с увеличением градиента скорости течения [9—13]. Согласно П. А. Ребиндеру в области малых градиентов скоростей и малых напряжений разрушаемые связи успевают тиксотропно восстанавливаться. Происходит медленное течение практически неразрушен-

ной структуры по ньютоновскому закону с вязкостью η_0. Отклонени от ньютоновского течения (подъем кривой вверх) связано с началом заметного разрушения структуры и, вследствие этого, с падением вязкости. С увеличением градиента скорости разрушение структуры растет до некоторого предела, соответствующего состоянию с предельно разрушенной структурой и постоянной вязкостью η_m.

Представления, развитые выше, позволяют эти взгляды развить дальше и углубить понимание рассматриваемых процессов с молекулярно-кинетической точки зрения.

Ключом к пониманию реологической кривой (рис. 4) является зависимость времени «оседлой жизни» от градиента скорости или напряжения. Это следует из формулы (5). Обозначая τ' и τ — время «оседлой жизни» в напряженном и ненапряженном состояниях, получим:

$$\tau' = \tau / \frac{1}{z} \operatorname{sh} z,$$

где z имеет прежнее обозначение (4), откуда ω — величина, по порядку равная объему, приходящемуся на одну дисперсную частицу.

При $z \leqslant 1$ имеем $\operatorname{sh} z \approx z$ и поэтому $\tau' \approx \tau$. Следовательно, в области ньютоновского течения ($z < 1$ или $P < P_{кр}$) энергетический барьер $U \approx U_0$, где U_0 — барьер при $P = 0$. Таким образом, в этом интервале напряжений имеет место ньютоновское течение с практически неразрушающейся структурой, что полностью согласуется с представлениями П. А. Ребиндера.

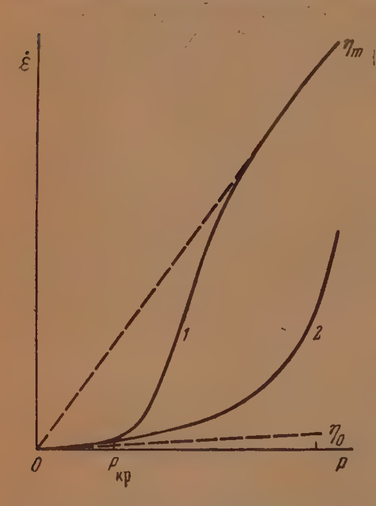


Рис. 4. Реальная реологическая кривая (*1*) дисперсной тиксотропной системы и предполагаемая зависимость (*2*) без разрушения структуры; $P_{кр}$ — условный предел пропорциональности

Кривая течения без учета разрушения структуры, совпадая на ньютоновском участке, в дальнейшем располагается ниже реальной кривой (рис. 4).

Чтобы учесть разрушение структуры, необходимо в формуле (7) заменить τ на τ'. Однако формула (7) может описать только начало подъема кривой. Для сильно разрушенных структур она не применима, так как с увеличением разрушения происходит переход к иному механизму течения. Для предельно разрушенной структуры механизм течения аналогичен механизму течения неструктурированных систем. Вязкость η_m определяется в основном вязкостью жидкой среды, а не силами сцепления между частицами, ибо они предельно малы. Вязкость жидкой среды определяется временем «оседлой жизни» молекул, размеры которых малы по сравнению с размерами коллоидных частиц. Вследствие этого при переходе от одного механизма течения к другому параметр z резко уменьшается, а условное критическое напряжение возрастает. Это обеспечивает выход кривой при больших градиентах скоростей вновь на ньютоновский режим течения, но с вязкостью намного порядков меньше начальной вязкости.

В заключение выражаю благодарность П. А. Ребиндеру за интерес к работе и обсуждение основных положений, изложенных выше.

ВЫВОДЫ

1. Из молекулярно-кинетических представлений о тепловом движении в аморфных телах и дисперсных системах для установившегося ламинар-

о течения получены более точные, чем предложенные ранее, формулы учести (закона течения) и вязкости, учитывающие влияние напряже-. Для дисперсных систем (тиксотропных) формулы верны лишь ка-твенно.

При малых тангенциальных напряжениях закон течения переходит ньютоновский, а формула вязкости — в формулу Я. И. Френкеля, но ным численным значением предэкспоненциального множителя.

2. Формулы описывают как жидкое (вязкотекучее), так и твердое астическое) состояние аморфных веществ. В твердом состоянии при ных напряжениях течение (ползучесть) происходит по ньютоновскому ону, но, в отличие от жидкого состояния, с большой вязкостью.

Интервал напряжений, в котором имеет место ньютоновское уста-вившееся течение, уменьшается с понижением температуры (при пе-оде от жидкого к твердому состоянию) и увеличением размеров частиц и переходе от одних веществ и систем к другим). Поэтому для веществ алыми размерами частиц и жидкого состояния переход к неньюто-скому течению должен наблюдаться при относительно больших на-жениях или градиентах скоростей.

3. Вязкотекучее (жидкое) и пластическое (твердое) состояния аморф-веществ и дисперсных систем являются условными. Переход от од-о состояния к другому характеризуется условной температурой, исящей от выбора масштаба измерений и не зависящей (в отличие температуры стеклования) от временного режима испытания, так как сматриваются установившиеся процессы течения.

4. Условная температура перехода для различных веществ характе-уется одинаковым временем «оседлой жизни», но неодинаковым зна-ием вязкости — в отличие от температуры хрупкости, которой соот-ствует всегда одинаковое значение вязкости, примерно равное 10^{13} з.

5. Разность между условной температурой перехода и температурой пкости определяет ширину интервала пластичности: чем больше раз-ы частиц вещества или дисперсной системы, тем шире интервал пла-чности. Для силикатных стекол он узок, а для дисперсных систем широк.

6. Исходя из развитых представлений о роли размеров частиц олекулярной динамической модели дисперсной системы, дана в раз-ие представлений П. А. Ребиндера трактовка реологической кривой сотропных систем.

Педагогический институт им. Потемкина
Всесоюзный научно-исследовательский институт стекла

Поступила
24.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

R. Becker, Phys. Zs., 26, 919, 1925; Zs. techn. Phys., 7, 547, 1926.
E. Orowan, Zs. Phys., 98, 382, 1936.
М. В. Классен-Неклюдова и Т. А. Конторова, Усп. физ. наук 26, 217, 1944.
А. П. Александров, Труды 1- и 2-й конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 49.
Г. Гуревич, Журн. техн. физики, 17, 1491, 1947.
H. Eyring, Journ. Chem. Phys., 4, 283, 1936.
С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, гл. 9, 1948.
Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР № 2, 1955; Труды Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 1, 5, 1950; Колл. журн., 8, 157, 1946.
Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер и Л. Н. Сентюрихина, Колл. журн., 13, 461, 1951.
М. П. Воларович, Колл. журн., 16, 227, 474, 1954.
Н. В. Михайлов, Колл. журн., 17, 68, 1955.
Н. В. Михайлов и П. А. Ребиндер, Колл. журн., 17, 107, 1955.
P. Bridgman, Journ. Colloid. Sci., 2, 17, 1947.
Г. М. Бартенев и И. А. Лукьянов, Журн. физ. химии, 29, 1486, 1955.

КИНЕТИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ ВОЛНАМИ

I. ЗНАЧЕНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРНЫХ АНСАМБЛЯХ

С. С. Васильев

При возбуждении молекул электромагнитными и акустическими волнами, а также любым другим видом механических волн, осуществляются квантовые переходы внутри молекул, среди которых могут иметь место и электронные возбуждения, и процессы возбуждения колебаний атомов, и возбуждение процессов вращения молекул.

Это создает предпосылки к проведению исследований, целью которых является установление общих законов кинетики возбуждения молекул, которые имеют место при воздействии на молекулы волновых потоков свободной энергии, независимо от того, каким видом волн вызывается такое возбуждение*.

Результаты выполненной нами в этом направлении работы частично излагаются в настоящей статье.

Представим себе прежде всего, что в некоторой системе имеется установившийся во времени процесс подвода энергии. Если распределение энергии между образующими такую систему молекулами и атомами имеет флуктуационный характер, т. е. определяется законами статистики равновероятных событий, совокупность таких частиц называется «статистическим ансамблем».

Однако представляется очевидным, что понятие «статистического ансамбля» является до известной степени абстракцией, так как всякая реальная система имеет свою макроскопическую структуру. Благодаря этому такая система может концентрировать свободную энергию, движение которой внутри системы может приобретать колебательный, волновой характер.

Например, пары воды, испаряемые земными водоемами, подымаясь в высокие слои атмосферы, конденсируются в туман. Неограниченная масса тумана может рассматриваться как статистический ансамбль, в котором молекулы и их агрегаты расположены в соответствии с законами молекулярного беспорядка и распределение энергии между ними подчинено законам флуктуации. Но облака, образованные из такого тумана, представляют макроскопические единицы, положение которых в пространстве уже вовсе не определяется тепловым движением образующих их частиц, а зависит от распределения в атмосфере запасов свободной энергии, источником которой является свободная энергия разных видов радиаций. Сила тяготения производит разделение зарядов в облаке. Благодаря этому такое облако, вместе с индуцируемым в поверхностных слоях земли его «электрическим изображением», образует конденсатор, при пробое которого — в момент грозового разряда — возникают электромагнитные и акустические колебания, частота и амплитуда которых определяются геометрическими параметрами облака и его высотой над

* Доказательство того, что плотность энергии электромагнитного поля является плотностью свободной энергии в термодинамическом смысле этого слова, дано в книге Абрагама-Беккера [1].

ерхностью земли, но практически уже вовсе не зависят от физико-ических свойств молекул воды и воздуха [2].

Представим себе также какие-либо нитеобразные макромолекулы, одящиеся в растворе. Согласно современным представлениям [3] льные звенья таких молекул находятся в тепловом «микроброунов-м движении», благодаря чему наиболее вероятным является закручиние подобных молекул в клубок. Тепловое «макроброуновское движение» их молекул как целых единиц способствует их сцеплению и образоию клубков, содержащих несколько таких молекул. Распределение ргии в таких системах подчиняется статистике Максвелла — Больца и поэтому такие системы относятся к числу «статистических ансамб-».

Но пусть рассматриваемые макромолекулы, так или иначе сцеплен- между собой, образуют некоторую упорядоченную структуру,— намер струну, натянутую между «граничными» точками. Такое натяние препятствует проявлению всех возможных форм атомно-молекуных движений, т. е. частично подавляет тепловое броуновское движе- частей струны. Благодаря этому колеблющаяся струна может накопь значительные порции свободной энергии, которая большее или ьшее время сохраняется от рассеяния, при колебаниях струны пере-я из формы потенциальной энергии в кинетическую и обратно и поенно излучаясь в окружающее пространство. При такого рода колеиях смена фаз совершается с правильной цикличностью, т. е. таким азом, что через достаточно определенные промежутки времени имеет то повторение данной фазы колебания. Весьма существенно при этом, в этом случае распределение энергии между отдельными атомами и атомными связями уже отнюдь не носит «флуктуационного» характера, определяется законом распределения амплитуд в стоячей волне.

Интересный пример, в котором проявляется воздействие макроскоческой структуры системы на возбуждение молекул электромагнитми волнами, мы находим в современной технике стабилизации гераторов сантиметровых волн в так называемых «клистронах» [4].

В обычных ламповых генераторах электромагнитных волн стабилиция частоты колебаний достигается помещением в конденсатор колетельного контура пьезоэлектрических кварцевых пластин, механиские колебания которых находятся в резонансе с колебаниями зарядов пластинках конденсатора. Для стабилизации же клистронов теперь именяется наполнение полости их волноводов аммиаком, ротационе переходы в молекулах которого сопровождаются поглощением и лучением электромагнитных волн в том же диапазоне частот, на котой настраивается клистрон. Таким образом, здесь имеет место непосредвенный резонансный обмен энергии между макроскопической системой молекулами, стабилизирующий не только колебания энергии в генраторе, но, очевидно, поддерживающий и концентрацию ротационнозбужденных молекул аммиака в волноводе на уровне, отличном от рмодинамического равновесия.

Обобщая вышеизложенные факты, придем к следующим выводам и ределениям. В системах, состоящих из сочетаний молекул и атомов, которых тем или иным путем подавляется или ограничивается роль пловых флуктуационных колебаний, делается возможным сохранение рассеяния колеблющейся свободной энергии. Такие системы мы будем зывать «структурными ансамблями». Колебания свободной энергии структурных ансамблях, сопровождаемые правильной циклической еною фаз колебания, мы будем называть «циклизацией свободной энери», а саму колеблющуюся энергию —«структурной энергией».

При электромагнитных колебаниях такой структурной энергией ляется «безваттная» энергия магнитного потока, связанного с данной акроскопической системой, периодически преобразующаяся в энергию

соответствующего электрического поля. При механических же колеба-ниях структурной энергией является кинетическая энергия движущихся макроскопических масс, преобразующаяся в потенциальную энергию соответствующих упругих деформаций. Такие виды энергии могут назы-ваться «структурной энергией» потому, что частота и амплитуда коле-баний энергии в данном случае определяются геометрической структурой всей системы, т. е. относительным расположением образующих ее макро-скопических частей.

Целью нижеследующих рассуждений является выяснение вопроса — каким образом циклизация свободной энергии может быть учтена в кине-тике возбуждения молекул в структурных ансамблях.

КИНЕТИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ В СТАТИСТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ АНСАМБЛЯХ КАК СЛУЧАЙ ЦЕПНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ

Рассмотрим здесь последовательно, каким образом может быть вычис-лена концентрация возбужденных молекул в следующих типичных слу-чаях возбуждения молекул электромагнитными волнами.

Когда в системе место имеет термодинамическое равновесие.

Когда в системе термодинамическое равновесие не устанавливается, но когда система является статистическим ансамблем.

Когда система является структурным ансамблем.

Возбуждение молекул акустическими волнами будет рассмотрен впоследствии.

Заметим прежде всего, что возбуждение молекул электромагнитными волнам в системе, в которой имеет место термодинамическое равновесие, согласно А. Эй-штейну, осуществляется таким образом, что процесс прямого возбуждения молеку с уровня f на уровень i, скорость которого равна $B_{if}u_\nu n_{f,T}$, компенсируется обра-ными процессами спонтанного и индуцированного излучения, скорости которы соответственно равны $A_{fi}n_{i,T}$ и $B_{fi}u_\nu n_{i,T}$. Другими словами, в этом случае име место следующее уравнение баланса процессов возбуждения и излучения [5]:

$$B_{if}u_\nu n_{f,T} = A_{fi}n_{i,T} + B_{fi}u_\nu n_{i,T}. \qquad (1)$$

Здесь u_ν — «спектральная плотность излучения», т. е. функция распределения в спек-тре, при посредстве которой вычисляется общая плотность излучения u, охватыва-щая весь участок спектра:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu. \qquad (2)$$

При этом в формулах (1), (2) и всюду ниже индекс ν в обозначении u_ν указыва на то, что спектральная плотность излучения соответствует квантам энергии $h\nu$, к торые поглощаются или излучаются при переходах $f \to i$ или $i \to f$. Эти перехо отмечаются индексами коэффициента возбуждения B_{if} или коэффициента индуцир ванного излучения B_{fi}, рядом с которыми всегда стоит величина u_ν. Далее, в коэффициент A_{fi} означает коэффициент или кинетическую константу спонтанно излучения, которому соответствуют энергетические переходы $i \to f$. Наконец, n_f и $n_{i,T}$ означают концентрацию молекул, находящихся на уровнях возбуждения f и при условии господства в системе термодинамического равновесия, определ температурой T.

Если излучение может быть сравнено с излучением абсолютно черного те имеющего температуру T, то, согласно закону М. Планка,

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1},$$

где c — скорость света.

Кроме того, статистическая механика показывает, что отношение концентрац молекул, находящихся на уровне i и на уровне f при условии термодинамическо

овесия, соответствующего температуре T, определяется формулой:

$$\frac{n_{i,T}}{n_{f,T}} = \frac{g_i}{g_f} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \tag{4}$$

$_i$, g_f — статистические веса молекул, находящихся на уровнях возбуждения

Сопоставление уравнений (1), (3), (4) приводит к равенствам:

$$\frac{A_{fi}}{B_{fi}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}; \quad B_{fi}g_i = B_{if}g_f, \tag{5}$$

рыми мы воспользуемся ниже.

Здесь же оценим условия, при которых можно оставить без внимания индуциро-ое излучение. Представим себе, что $A_{fi} \gg B_{fi}u_\nu$. Тогда из (1) и (5) получим $= \frac{g_i}{g_f} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$. Если положить $h\nu > kT$, то $\frac{n_{i,T}}{n_{f,T}} = \frac{g_i}{g_f} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, т. е. равнове-ожет установиться и без индуцированного излучения. Пусть $kT = 1$ eV. Тогда 7700° K. Это значит, что если температура источника излучения $T \leqslant 7700°$ K, то всех энергетических переходов, для которых $h\nu \geqslant 1$, eV, можно не прини-во внимание процессы индуцированного излучения.

Как видно, в термодинамически равновесных системах имеет место н «детального равновесия». Это значит, что энергетические переходы, ровождаемые поглощением квантов, энергия которых $h\nu = h\nu_{if}$, точно пенсируются обратными процессами, при которых излучаются те же ые кванты, обладающие энергией $h\nu = h\nu_{fi} = h\nu_{if}$. Если же термоди-ическое равновесие не достигается, закон детального равновесия уже имеет силы и в этом случае в балансе элементарных процессов необ-имо учитывать все возможные переходы между различными энерге-ескими уровнями молекул.

Покажем, что в этом случае кинетика процессов возбуждения молекул ктромагнитными волнами, сопровождаемых энергетическими перехо-и между различными уровнями возбуждения, может быть представ-а при помощи следующей системы дифференциальных уравнений ных процессов, которая в общем виде была нами обоснована и про-егрирована в другом месте [6]. Эта система имеет вид:

$$\frac{dn_i}{dt} = u_{oi} + \sum_j r_{ij}n_j - s_i n_i \quad (i, j = 1, 2, \ldots, k). \tag{6}$$

сь n_i, n_j — концентрации промежуточных частиц сорта i или j; — скорость появления частиц сорта i в результате какого-либо про-са, не зависимого от течения цепной реакции; $s_i n_i$ — скорость исчезно-ия частиц сорта i; $r_{ij}n_j$ — скорость появления частиц сорта i в ре-льтате того или иного превращения частиц сорта j. При этом s_i — овно-мономолекулярная обобщенная кинетическая константа процессов чтожения частиц i, а r_{ij} — условно-мономолекулярная обобщенная стическая константа процессов появления частиц i в результате пре-щения частиц j.

Для использования системы уравнений (6) в интересующих нас теперь ениях возбуждения молекул электромагнитными волнами надо иметь иду следующее.

Каждому энергетическому уровню рассматриваемых молекул мы жны приписать один из индексов: $i, j = 1, 2, \ldots, k$, где k будет об-число рассматриваемых уровней. Не следует смешивать числа i, j с менованием уровней, принятых в квантовой механике. Поэтому, со-шенно безразлично, в каком порядке производить нумерацию. Важно

лишь, чтобы счет уровней молекул, концентрации которых испытывают в ходе цепного процесса значительные изменения, начинались с числа 1, так как все формулы, получаемые при интегрировании системы (6), строго связаны с системой нумерации $i, j = 1, 2, \ldots, k$ [6].

Область пространства, в котором происходит рассматриваемое возбуждение молекул, для краткости, в дальнейшем будем называть «областью возбуждения». Спектральную плотность излучения частоты ν для источника излучения обозначим через u_ν^0. Спектральную же плотность излучения в области возбуждения обозначим через u_ν. Эту величину u_ν будем называть «действующей спектральной плотностью излучения». Тогда

$$u_\nu = u_\nu^0 \eta_\nu, \tag{7}$$

где η_ν будет означать «коэффициент использования излучения источника частоты ν».

Заметим при этом, что, так как разного рода источники излучения, например горящий факел, газоразрядная трубка, солнце и т. д., оказываются удаленными от области возбуждения, то «ансамбль», состоящий из области возбуждения, внешнего источника излучения и промежуточной среды, в которой распространяется излучение, уже не может рассматриваться как ансамбль «статистический». Структура такого ансамбля определяется коэффициентом η_ν. Например, если источником излучения является шар или цилиндр радиуса R_0, яркость всех участков поверхности которых одинакова, и если R — расстояние от центра такого излучателя до данной точки рассматриваемой области возбуждения, то

$$\eta_\nu = \frac{R_0^2}{R^2} e^{-\int\limits_{R_0}^{R} k_\nu \, dR}, \tag{8}$$

где k_ν — коэффициент поглощения для частоты ν в промежуточной области между поверхностью излучения и областью возбуждения.

Из (8) видно, что $\eta_\nu \to 1$, когда $R \to R_0$ и $k_\nu \to 0$, т. е. когда источник излучения оказывается в непосредственной близости от области возбуждения. Этот случай может быть реализован, например, таким образом, что газоразрядная трубка помещается рядом с исследуемой областью возбуждения. При этом какой-либо непоглощающей кванты $h\nu$ жидкостью осуществляется охлаждение трубки, устраняющее тепловое воздействие источника на область возбуждения. Возможен также случай, когда внутри самой области возбуждения идет какая-либо химическая реакция, сопровождаемая излучением, так что молекулы области поглощают энергию этого излучения и приходят в возбужденное состояние. Это имеет место, например, в живых клетках, окислительные реакции в которых являются источником «митогенетического излучения».

Если излучение источника близко к излучению черного тела, то распределение энергии излучения характеризуется формулой Планка (3) и определяется температурой источника T^0. Но обратим внимание на то, что при помощи формулы (3) для данной частоты колебания спектральная плотность излучения источника u_ν^0 и его температура T^0 связаны однозначно при посредстве универсальных постоянных. Поэтому, если распределение излучения источника и не носит термодинамически равновесного характера, условно мы можем сопоставлять каждому значению спектральной плотности излучения u_ν^0 некоторое значение температуры T_ν^0, которую будем называть «спектральной температурой источника». В этом случае распределение энергии в источнике будет характеризоваться распределением спектральных температур T_ν^0. Для излучателя,

...кого к черному телу, для всех ν спектральные температуры ... T^0.

...ассмотрим сначала случай, когда область возбуждения является ...истическим ансамблем, в который поступает излучение частоты ν, ...твующая спектральная плотность которого равна u_ν. Таким статис...ским ансамблем может быть газ, раствор и т. д., содержащие мо...улы, способные поглощать кванты $h\nu$.

...ы примем также, что концентрация молекул, находящихся на ...вном уровне возбуждения, меняется крайне незначительно. Эту кон...трацию будем обозначать через n_a, причем индекс a здесь будет ...ичен * от индексов $i, j = 1, 2, \ldots, k$. Тогда скорость процесса возбуж...ия молекул, сопровождаемого переходом $a \to i$, будет практически не...исимой от скорости всех прочих процессов.

Благодаря этому можно положить:

$$u_{oi} = B_{ia} u_\nu n_a. \tag{9}$$

...нергетические уровни возбужденных молекул пронумеруем в таком ...ядке, что большему значению энергии возбуждения будет ...тветствовать и большее значение индекса i. Уровень возбуждения, ...ргия которого меньше энергии рассматриваемого уровня i, будем на...ать уровнем j. В числе этих уровней j будет и основной уровень a. ...вень же возбуждения, энергия которого больше уровня i, будем ...ывать уровнем l.

Заметим далее, что скорость переходов $i \to j$ посредством спонтанного ...учения будет равна $A_{ji} n_i$, где коэффициент спонтанного излучения ... имеет смысл кинетической константы мономолекулярного процесса ...учения **. Соответственно этому, скорость процессов потери энергии ...буждения молекулами посредством ударов второго рода, сопровож...емых переходами $i \to j$, можно обозначить через $C_{ji} n_i$. Здесь C_{ji} будет ...нетической константой процессов ударов второго рода. Если концент...ция невозбужденных молекул, находящихся на основном уровне a, ...ачитильно превышает концентрацию всех возбужденных молекул, кон...нта C_{ji} явится константой мономолекулярного процесса потери энергии ...лекулами i. Молекулы могут терять свою энергию возбуждения и по...едством процессов «внутренней конверсии», при которых часть энергии ...збуждения рассеивается в виде тепла. Скорость таких процессов будем

---

* Нередко молекулам, находящимся на основном уровне возбуждения, приписы...ют индекс o. Но индексом o в работах по кинетике цепных реакций [6] мы отме...ли либо скорость процесса появления активных частиц, не зависимую от развития ...пной реакции, u_{oi} или u_o, либо — начальную концентрацию какой-либо активной ...стицы n_{oi} или n_o. Поэтому молекулы, находящиеся на основном уровне возбужде...я, здесь мы отмечаем индексом a.

Если $n_a \cong \text{const}$, индекс a не входит в систему индексов $i, j = 1, 2, \ldots, k$. ...ли же необходимо также учесть и изменение концентрации молекул, находящихся ... основном уровне, можно, не меняя принятого порядка нумерации уровней воз...жденных состояний, увеличить систему равенств (6) на одно дополнительное ...авнение и в новой системе приписать нормальному уровню молекул последний ...декс k. Здесь, следовательно, окажется $a = k$.

** В ранее опубликованной работе [7] мы располагали индексы в обратном по...дке и писали для переходов $i \to j$ выражение константы излучения так: A_{ij}. Такой ...рядок расположения индексов принят, например, в книге Э. В. Шпольского [5].

Но теперь, обратив внимание на возможность рассматривать кинетику энергети...ских переходов молекул между различными уровнями возбужения как частный ...учай кинетики цепных реакций, описываемых в общем виде системой равенств (6), ... вынуждены унифицировать систему индексов и писать A_{ji}. Такой же порядок ...едования индексов принят в известной книге Бете [8] и в ряде других руководств ... теории излучения.

обозначать через $G_{fi}n_i$, причем G_{fi} будет соответствующей кинетической константой процессов внутренней конверсии.

Если надо выразить скорости переходов $l \to i$, то кинетические константы соответствующих процессов запишутся так: A_{il}, C_{il}, G_{il}.

Если плотность излучения сравнительно невелика и концентрация возбужденных молекул достаточно малы, скоростью исчезновения молекул i посредством процессов индуцированного излучения и посредством довозбуждения их до высших энергетических уровней посредством поглощения квантов света можно пренебречь.

Но следует учесть, что возбужденные молекулы могут исчезать из данной области посредством процессов диффузии. Как было показано нами ранее [6], [7], приближенно скорость процесса диффузии молекул i можно положить равной $D_i n_i$, где D_i обозначает кинетическую константу диффузии.

Также, скорость исчезновения возбужденных молекул посредством какой-либо химической реакции обозначим через $R_i n_i$, где R_i будет обозначать условно-мономолекулярную кинетическую константу реагирования возбужденных молекул.

Мы будем считать, что температура области возбуждения поддерживается достаточно низкой, так что возбуждением нормальных молекул за счет тепловых толчков можно пренебречь. Это значит, что переходы $a \to i$, требующие энергии активации, мы оставляем без внимания. Но, если разница между энергетическими уровнями невелика, следует учесть возможность переходов $f \to i$ и $i \to l$ за счет тепловых толчков, требующих небольшой энергии активации. Скорость таких процессов обозначим через $Y_{if}n_f$ или $Y_{li}n_i$, где Y_{if}, Y_{li} будут означать кинетические константы рассматриваемых переходов. Обозначим, наконец, через $\sum_f$ суммирование по всем индексам f, а через $\sum_l$ — суммирование по всем индексам l, и положим для краткости

$$\sum_f A_{fi} = A_i;\ \sum_f C_{fi} = C_i;\ \sum_f G_{fi} = G_i;\ \sum_l Y_{li} = Y_i. \tag{10}$$

Тогда обобщенная константа исчезновения молекул, находящихся на уровне возбуждения i, представится в таком виде:

$$s_i = A_i + C_i + G_i + Y_i + D_i + R_i. \tag{11}$$

Обобщенная константа скорости процессов, в результате которых исчезновение молекул, находящихся на уровне j, сопровождается появлением молекул на уровне i, представится в следующем виде:

если $j > i$, то

$$r_{ij} = r_{il} = A_{il} + C_{il} + G_{il}, \tag{12}$$

если же $j < i$, то

$$r_{ij} = r_{if} = Y_{if}, \tag{13}$$

причем, так как температура низка, в (13) $f \neq a$.

Таким образом, мы видим, что посредством равенств (9), (10), (11), (12), (13) весьма просто могут быть найдены все постоянные, которые согласно системе дифференциальных уравнений (6) определяют кинетику изменения концентраций возбужденных молекул в любом статистическом ансамбле, находящемся под воздействием потока электромагнитных волн.

Однако, как легко видеть, при этом мы пока не учитывали явления обратного поглощения излучения. Этому будет соответствовать, например, условие, согласно которому геометрические размеры рассматриваемого

амбля невелики, так что излучение, испускаемое возбужденными мо-
улами, практически успевает выйти за пределы ансамбля без погло-
ния.

Интегралы системы (6) известны [6]. Но сейчас мы рассмотрим неко-
ые частные случаи общих решений с целью выяснения роли отдельных
ргетических переходов в молекулах в установлении той или иной
центрации возбужденных молекул в статистическом ансамбле.

Начнем с рассмотрения самого простого случая. Допустим, что пере-
ы $j \to i$ практически могут быть оставлены без внимания, так что
$r_{ij} = 0$. Тогда система уравнений (6) распадается на ряд независимых
внений, имеющих вид:

$$\frac{dn_i}{dt} = B_{ia} u_\nu n_a - s_i n_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, k). \tag{14}$$

ичина, обратная обобщенной кинетической константе исчезновения воз-
жденных молекул, которую мы обозначим через $\tau_{s,i}$, имеет смысл
емени продолжительности жизни возбужденных молекул»:

$$\tau_{s,i} = \frac{1}{s_i}. \tag{15}$$

На основании (14), (15) получаем

$$n_i = B_{ia} u_\nu \tau_{s,i} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{s,i}}\right)\right) \cdot n_a. \tag{16}$$

и этом, если $t \gg \tau_{s,i}$, то достигается стационарное состояние, когда

$$n_i = B_{ia} u_\nu \tau_{s,i} \cdot n_a. \tag{17}$$

кидывая теперь введенное ограничение $r_{ij} = 0$, учтем все возможные
ергетические переходы $j \to i$. Но для сохранения возможно более про-
ого вида получаемых формул будем рассматривать область возбуждения
момент времени, достаточно далеко отстоящий от начала процесса воз-
ждения. Так как система уравнений (6)—(13) не предусматривает
пного «разветвления», в этом случае найдем, что в области возбужде-
ия в момент $t \to \infty$ должно установиться «стационарное состояние», когда
ля всех возбужденных молекул i соответствующие скорости $\frac{dn_i}{dt} \to 0$.
этом случае система дифференциальных уравнений (6) превращается
систему алгебраических уравнений:

$$B_{ia} u_\nu n_a + \sum_j r_{ij} n_j - s_i n_i = 0 \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, k). \tag{18}$$

Рассмотрим пример, когда наибольшее значение имеют состояния
збуждения, имеющие индексы 1, 2, 3. Для ясности, отметим дополни-
льными индексами величины u_ν, обозначив их через $u_{\nu, ia}$, где $i = 1, 2, 3$.
огда из (18) получим:

$$\left.\begin{aligned} s_1 n_1 - r_{12} n_2 - r_{13} n_3 &= B_{1a} u_{\nu,1a} n_a \\ -r_{21} n_1 + s_2 n_2 - r_{23} n_3 &= B_{2a} u_{\nu,2a} n_a \\ -r_{31} n_1 - r_{32} n_2 + s_3 n_3 &= B_{3a} u_{\nu,3a} n_a \end{aligned}\right\}, \tag{19}$$

е константы s_i определяются формулами (10), (11), а константы r_{ij} —
ормулами (12), (13).

Вычислим, для примера, из (19) концентрацию возбужденных молекул n_2. Приняв во внимание (15) и полагая:

$$\frac{\frac{B_{1a}u_{\nu,1a}}{B_{2a}u_{\nu,2a}}\left(\frac{r_{21}}{s_1}+\frac{r_{31}r_{23}}{s_1s_3}\right)+\left(1-\frac{r_{31}r_{13}}{s_1s_3}\right)+\frac{B_{3a}u_{\nu,3a}}{B_{2a}u_{\nu,2a}}\left(\frac{r_{23}}{s_3}+\frac{r_{21}r_{13}}{s_1s_3}\right)}{1-\frac{r_{21}r_{12}}{s_1s_2}-\frac{r_{31}r_{13}}{s_1s_3}-\frac{r_{32}r_{23}}{s_2s_3}-\frac{r_{31}r_{12}r_{23}}{s_1s_2s_3}-\frac{r_{21}r_{32}r_{13}}{s_1s_2s_3}}=\chi_{\nu,2a}, \quad (20)$$

получим:

$$n_2 = B_{2a}u_{\nu,2a}\,\chi_{\nu,2a}\tau_{s,2}\,n_a. \quad (21)$$

Из рассмотрения выражений (20), (21) видно, что коэффициент $\chi_{\nu,ia}$ показывает, во сколько раз увеличивается концентрация возбужденных молекул сорта i в силу того, что в рассматриваемом статистическом ансамбле осуществляются не только элементарные процессы прямого вобуждения, сопровождаемые переходами $a \rightarrow 2$, но и процессы перехода молекул, ранее возбужденных до уровня $j = 1$ и $j = 3$ на уровень $i = 2$. Подобные энергетические переходы молекул с уровней j на уровень i можно рассматривать как цепную передачу энергии, ранее потраченной на возбуждение молекул j, на возбуждение молекул i.

Определяя в общем случае значения концентраций n_i из системы равенств (18) подобно тому, как была определена концентрация n_2 из равенств (19), назовем соответствующие коэффициенты $\chi_{\nu,ia}$ «коэффициентами цепного усиления» процессов прямого возбуждения молекул с уровня a до уровня i. Для краткости будем писать вместо $\chi_{\nu,ia}$ просто χ_ν. Тогда из (18) получим:

$$n_i = B_{ia}u_\nu\chi_\nu\tau_{s,i}\,n_a \quad (i = 1, 2, \ldots, k). \quad (22)$$

Приняв же во внимание соотношение (7), напишем равенства (22) в таком виде:

$$n_i = B_{ia}u^0_\nu\eta_\nu\chi_\nu\tau_{s,i}n_a \quad (i = 1, 2, \ldots, k). \quad (23)$$

Пусть теперь источник удален на некоторое расстояние R от рассматриваемой области возбуждения. Тогда, если в пространстве между источником излучения и областью возбуждения поместить собирающую линзу, то действие такой линзы будет равносильно приближению источника излучения к области возбуждения, при котором облученность последней возрастет. Это значит, что степень использования энергии излучения увеличивается. Тогда вместо η_ν в формулу (23) следует подставить уже какое-то другое значение $\eta^*_\nu = \eta_\nu\sigma_\nu$, где величину σ_ν мы будем называть «коэффициентом структурного усиления» процесса возбуждения $a \rightarrow i$. При этом очевидно, что, если вместо указанной собирающей линзы поместить линзу рассеивающую, то «усиление» надо будет понимать в некотором условном смысле, так как теперь степень использования энергии излучателя уменьшится. Таким образом, если полагать $\sigma_\nu > 1$ — для случая действия собирательных линз и $\sigma_\nu < 1$ — для случая действия линз рассеивающих, то наличие такого рода «структурных усилителей» в процессах возбуждения молекул можно будет учесть, если заменить в (22) η_ν на $\eta_\nu\sigma_\nu$, т. е. положить:

$$n_i = B_{ia}u^0_\nu\eta_\nu\sigma_\nu\chi_\nu\tau_{s,i}n_a \quad (i = 1, 2, \ldots, k). \quad (24)$$

Изложенные рассуждения можно обобщить следующим образом. Если в пространстве между областью возбуждения, в которой находятся рассматриваемые молекулы, и источником излучения поместить промежуточный резонансный контур, снабженный антенной, то действие такого промежуточного контура будет равносильно концентрированию энергии излучателя или приближению излучателя к области возбуждения.

гими словами, промежуточный контур, ловящий электромагнитные ны, посылаемые источником излучения, будет эквивалентен собираю- линзе. Если же промежуточный резонирующий контур снабдить ан- ной, распространяющейся в пространство, в которое излучение ге- тора не поступает, то действие такого промежуточного контура будет ивалентно действию рассеивающей линзы. Таким образом, видно, что ние резонансных контуров, находящихся в пространстве между учателем и областью возбуждения, также может быть учтено коэффи- том структурного усиления σ_ν.

Iредставим себе также, что поглощающие кванты частоты ν молекулы иляются друг с другом, образуя «структурные ансамбли», в которых или иным путем ограничивается роль тепловых броуновских движе- . Наглядным примером таких структурных ансамблей могут служить орядоченные агрегаты» молекул полиеновых красителей — псевдо- цианинов [9—11]. Мономерные молекулы этих красителей не собны флуоресцировать и имеют широкий максимум поглощения, оложенный в области частот $\nu = 5{,}7 \cdot 10^{14}$ герц, т. е. длин волны 5250 Å. Упорядоченные же агрегаты, в состав которых входит от 10^3 до таких молекул, имеют весьма узкий и высокий максимум в спектре по- щения и такой же максимум в спектре люминесценции, причем поло- ие этих максимумов значительно смещено в область длинных волн сравнению с расположением максимума в спектре поглощения моно- ных молекул. Рентгенографическое исследование показывает, что рас- гриваемые агрегаты представляют собой подобие линейных кристаллов. и этом есть основание полагать, что при поглощении соответствующих нтов электроны в таком агрегате колеблются вдоль его протяжения].

Поглощение электромагнитных волн подобными упорядоченными егатами молекул как цельными единицами может рассматриваться аналогии с поглощением волн макроскопическими резонирующими турами. Это может объяснить факт значительного смещения макси- ма в спектре таких молекул в область длинных волн, так как положение го максимума будет определяться собственной резонансной частотой егата, т. е. его геометрической конфигурацией. Но, с другой стороны, ы сцепления между молекулами в таком агрегате не могут быть зна- ельными. Поэтому, каждая образующая агрегат молекула в первом ближении может рассматриваться как сохраняющая свои прежние йства. Это позволяет считать, что поглощение электромагнитных н агрегатом сопровождается усиленным возбуждением тех энерге- еских переходов в отдельных молекулах, при которых поглощаются нты, частота которых соответствует указанной собственной резонанс- частоте агрегата как целой структурной единицы. И в этом случае занное влияние структуры упорядоченных агрегатов на возбуждение дящих в его состав молекул может быть учтено посредством коэф- циента структурного усиления σ_ν, т. е. посредством применения фор- ы (24).

Заметим, далее, что действие структурного усиления может быть дставлено как увеличение коэффициента возбуждения от значения B_{ia} значения B^*_{ia}, для чего надо положить:

$$B_{ia}\sigma_\nu = B^*_{ia}. \tag{25}$$

можно также считать, что при структурном усилении коэффициент буждения B_{ia} остается прежним, действующая же спектральная плот- ть излучения возрастает от значения u_ν до значения u^*_ν, согласно ра- ству:

$$u_\nu\sigma_\nu = u^*_\nu. \tag{26}$$

Другими словами, можно полагать:

$$B_{ia} u_\nu \sigma_\nu = B^*_{ia} u_\nu = B_{ia} u^*_\nu. \quad (2$$

Кроме того, легко видеть, что произведение:

$$\chi_\nu \cdot \tau_{s,\,i} = \tau_i \quad (28$$

означает время продолжительности жизни возбужденного состояния учетом цепного усиления процесса непосредственного возбуждения этог состояния. В общем случае при возбуждении входящих в состав струк турных ансамблей молекул величина времени продолжительности и жизни может измениться от значения τ_i до какого-то иного значения τ так что вместо (28) тогда следует писать:

$$\chi^*_\nu \ \tau^*_{s,\,i} = \tau^*_i, \quad (29$$

причем здесь $\tau^*_{s,\,i}$ будет означать время продолжительности жизни рас сматриваемых возбужденных молекул без учета цепного усиления, а χ будет коэффициентом цепного усиления в структурном ансамбле.

На основании соотношений (25)—(29) мы можем теперь придти к сле дующему выводу. Приведенное выше уравнение (22) выражает в обще виде стационарную концентрацию молекул в статистических ансамбля при условии возбуждения этих молекул электромагнитными волнам С учетом равенства (28) это уравнение можно переписать так:

$$n_i = B_{ia} u_\nu \tau_i \cdot n_a. \quad (30$$

Переходя же к случаю возбуждения молекул электромагнитными вол нами в структурных ансамблях, вместо (30) мы можем писать:

$$n_i = B^*_{ia} u_\nu \tau^*_i \, n_a = B_{ia} u^*_\nu \tau^*_i \, n_a. \quad (31)$$

По сравнению с уравнением (24), уравнение (31) является более общим поскольку в (31) принята во внимание возможная замена τ_i на τ^*_i. Но оче видно, что как только особенности макроскопической структуры систем перестают сказываться на возбуждении молекул, коэффициент структур ного усиления σ_ν оказывается равным единице и время τ^*_i делается рав ным времени τ_i. В этом случае (31) переходит в (30).

Наконец, обратим внимание на то, что сопоставление формул (31) и (4) позволяет сделать еще один существенный вывод. Для этого замени в (3) T на T^0_ν и u_ν на u^0_ν. Тогда для $h\nu > kT$ можно будет написать:

$$u^0_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT^0_\nu}\right) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \theta_\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (32$$

где положено

$$\theta_\nu = \exp\left(\frac{h\nu\,(T^0_\nu - T)}{kT^0_\nu T}\right) \geqslant 1. \quad (33)$$

Эта величина θ_ν может быть названа «коэффициентом термодинами ческой неравновесности» потока излучения, поступающего в систему, имеющую температуру T. В самом деле, при $\theta_\nu = 1$ равенство (32) опре деляет спектральную плотность излучения частоты ν для равновесного излучения, соответствующего средней температуре T области возбужде ния. Поэтому коэффициент $\theta_\nu > 1$ показывает, во сколько раз спектраль ная плотность излучения частоты ν в источнике излучения больше этой равновесной плотности излучения при $\theta_\nu = 1$.

римем теперь во внимание равенства (7) и (5) и положим в (5) i. Тогда получим:

$$B^*_{ia}u_\nu = B_{ia}\sigma_\nu\gamma_{i\nu}u^0_\nu = A_{ai}\sigma_\nu\eta_\nu\theta_\nu \frac{g_i}{g_a} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (34)$$

тим, что величину A_{ai} можно проставить посредством равенства.

$$A_{ai} = \frac{1}{\tau_i'}, \quad (35)$$

τ_i' будет означать время продолжительности возбужденного состояния установлении в системе детального равновесия, когда процессы прявозбуждения $a \to i$ точно компенсируются процессами обратного хода $i \to a$, осуществляемых посредством спонтанного излучения.

На основании (34) и (35) уравнение (31) можно представить в таком :

$$n_i = \theta_\nu\eta_\nu\sigma_\nu \frac{\tau_i^*}{\tau_i'} \frac{g_i}{g_a} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \cdot n_a. \quad (36)$$

значим

$$\theta_\nu\eta_\nu\sigma_\nu \frac{\tau_i^*}{\tau_i'} g_i = g_i^* \quad (37)$$

азовем величину g_i^* «эффективным статистическим весом» возбужден- молекул i в рассматриваемом структурном ансамбле. Тогда из (36) 37) получим

$$n_i = \frac{g_i^*}{g_a} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) n_a. \quad (38)$$

В случае установления термодинамического равновесия в системе тигается состояние, когда $\tau_i^* = \tau_i'$; $\theta_\nu = 1$; $\eta_\nu = 1$; $\sigma_\nu = 1$; $g_i^* = g_i$. Тогда авнение (38) делается тождественным уравнению (4), в котором полоно $f = a$.

Таким образом, в случае стационарного возбуждения молекул электрогнитными волнами в структурном ансамбле при отсутствии в системе стоящего термодинамического равновесия можно считать, что в системе танавливается «квазитермодинамическое равновесие», соответствующее эдней температуре системы. Однако статистические веса возбужденных стояний при таком равновесии имеют уже некоторое «эффективное» ачение, определяемое равенством (37).

Особенно интересным может быть использование формул (31), (38) теории фотосинтеза углеводов зелеными растениями и вообще теории биофизико-химических процессов. В самом деле, в случае фотонтеза температура источника излучения — солнца — превышает температуру среды, в которой находится растение. Это служит наглядным оказателем того, что электромагнитные волны солнечной радиации приосят с собой значительные запасы свободной энергии. Формулы же (31), 8) (с учетом формул (7), (27), (29), (37)) показывают, что возникновение ой или иной концентрации возбужденных молекул хлорофилла в зеленых истьях зависит как от свойств самих молекул, так и от структурных акторов, определяющих циклизацию свободной энергии. Поэтому т общеизвестный факт, что фотосинтез углеводов до сих пор не мог ыть осуществлен вне живых листьев, может быть объяснен трудностью остичь в применявшихся до сих пор модельных системах, содержащих олекулы хлорофилла, такого накопления и распределения энергии озбуждения, какое достигается в ассимиляционных единицах хлоропластов живых листьев. Исследование хлоропластов в поляризованном свете

ясно обнаруживает упорядоченный характер этих образований [12]. Это непосредственно указывает на то, что хлоропласты вместе с прочими морфологическими элементами клеток могут выполнять функции структурных ансамблей, в которых имеет место циклизация свободной энергии.

ВЫВОДЫ

1. Понятие статистического ансамбля является предельным понятием, так как во многих случаях сочетание молекул или атомов образует «структурный ансамбль», распределение энергии в котором не носит флуктуационного характера.

2. В структурных ансамблях может иметь место сохранение свободной энергии от рассеяния. Колебания такой энергии, сопровождаемые правильной сменой фаз, могут быть названы «циклизацией свободной энергии», а сама ритмически колеблющаяся энергия —«структурной энергией».

3. Показано, что кинетика процессов возбуждения молекул электромагнитными волнами в статистических и структурных ансамблях может быть выражена при помощи кинетических уравнений цепных процессов.

4. Показано, что концентрации возбужденных молекул в статистических и структурных ансамблях, находящихся в стационарном состоянии, могут быть представлены при помощи весьма простых формул, в которые входят коэффициенты, учитывающие влияние на процессы прямого возбуждения молекул как побочных энергетических переходов в молекулах, так и макроскопических структурных образований, концентрирующих или рассеивающих свободную энергию излучения. Эти показатели названы — соответственно —«коэффициентом цепного усиления» и «коэффициентом структурного усиления» процессов прямого возбуждения молекул.

5. Указано на возможное применение полученных в настоящей работе результатов в теории процесса фотосинтеза углеводов в клетках зеленых растений и вообще — в теории биофизико-химических процессов.

Технологический институт
легкой промышленности
им. Л. М. Кагановича
Москва

Поступила
26.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам-Беккер, Теория электричества, ОНТИ, 1936, стр. 235.
2. R. Rudenberg, Elektrische Schaltvorgänge, Berlin, 1933, стр. 564.
3. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, ИИЛ, 1950.
4. W. V. Smith a. I. L. G. Quevedo, Journ. App. Phys., 18, 1112, 1947.
5. Э. В. Шпольский, Атомная физика, Гостехтеоретиздат, т. I, 1949, стр. 291.
6. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1207, 1952; 27, 1081, 1410, 1953.
7. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 25, 1577, 1952.
8. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, стр. 216.
9. Scheibe, Schöntag, Katheder, Naturwiss., 27, 499, 1939.
10. Scheibe, Zs. angew. Chemie, 50, 212, 1937.
11. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 93.
12. А. Фрей-Висслинг, Субмикроскопическое строение протоплазмы и ее производных, ИИЛ, 1950, стр. 212—227.

НЕТИКА ПЕРЕНОСА СЕРЫ ИЗ ЧУГУНА В ШЛАК СИСТЕМЫ $CaO — Al_2O_3$

О. В. Травин и Л. А. Шварцман

В расплавах тройной системы Fe — C — S имеют место сильные лонения от идеальности, приводящие при определенных концентра- іх к расслаиванию на две жидкости [1]. Наличие таких отклонений, ышающих термодинамическую активность серы, растворенной в же- е, является одной из важных причин того, что десульфурация чугуна кет быть осуществлена значительно эффективнее, чем десульфура- і стали. Это подтверждается сопоставлением данных табл. 1 о равно- ном распределении серы между металлом и шлаком в этих двух случаях. ким образом, имеются термодинамические условия для глубокого очи- ния расплавленного чугуна от серы. В связи с этим представляет прак- еский интерес изучение закономерностей, характеризующих проте- ние во времени процесса десульфурации.

Таблица 1

итература	Состав шлака в вес. %							Состав металла в вес. %			L_S
	S	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	S	C	Si	
[2]	1,09	0,14	—	25,14	30,44	25,72	18,34	0,050	—	1,27	21,8
[3]	2,35	0,2	—	31,10	34,90	18,65	13,54	0,0090	4,98	1,24	261

Кинетика подобных процессов переноса вещества из одной жидкой зы в другую исследовалась весьма мало. Значительно большее развитие лучили работы по изучению скоростей растворения твердых тел и га- в в жидкостях, которые были обобщены А. Н. Щукаревым и Нернстом]. Скорость растворения Q твердого тела в жидкости определяется урав- нием

$$Q = \frac{DA}{\delta}(c_н - c_0) = k(c_н - c_0), \qquad (1)$$

е D — коэффициент диффузии растворяющегося вещества, δ — толщина промешиваемого слоя жидкости на границе с твердым телом, A — ве- чина поверхности этой границы, $c_н$ — концентрация насыщения и — концентрация в объеме раствора.

Дальнейшее развитие и уточнение этой диффузионной теории принад- жит В. Г. Левичу [5].

В последнее время были выполнены экспериментальные исследования нетики процессов взаимодействия металла и шлака.

Так, И. С. Куликов и А. А. Жуховицкий [6] изучали процесс изотоп- ого обмена железом между металлической фазой и шлаком. Они нашли, о кинетика обмена железом определяется скоростью массопередачи шлаковой фазе. На основании теоретического анализа они показали, о зависимость коэффициента массопередачи от интенсивности перемеши-

вания имеет степенной характер. При усилении перемешивания показатель степени стремится к предельной величине $2 + m$.

Позднее подобное исследование было сделано Держем и Бирченалом [7], которые изучали обмен железом между металлом и насыщенным кремнеземом железистым шлаком. Они нашли, что кинетика этого процесса описывается уравнением для реакций первого порядка.

Тауэрс, Парис и Чипман [8] использовали радиокальций для определения коэффициента диффузии окиси кальция в шлаке, содержащем 40 SiO_2, 40 CaO и 20 вес.% Al_2O_3. Были найдены следующие величины коэффициентов диффузии: при 1350°—$3{,}3 \cdot 10^{-7}$, при 1400°—$6{,}8 \cdot 10^{-7}$ и при 1450°—$1{,}3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек., которые соответствуют энергии активации процесса диффузии порядка 70 ккал. Интересно отметить, что эта величина близка к значению энергии активации процесса перехода серы из металла в шлак, найденному Чангом и Гольдманом [9].

Этот факт может рассматриваться как косвенное подтверждение диффузионного характера кинетики десульфурации.

Изучение кинетики переноса серы из чугуна в шлаки доменного типа было предпринято И. А. Соколовым [10] и В. Г. Воскобойниковым [11]. Из опытов этих авторов следует, что скорость десульфурации зависит как от величины поверхности соприкосновения металла со шлаком, так и от условий перемешивания.

Вопросу о механизме и кинетике процесса переноса серы из чугуна в шлак посвящены три лабораторных исследования [9, 12, 13]. В первой из этих работ [9] изучался перенос серы из насыщенного углеродом железа в шлаки системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. О скорости десульфурации судили по увеличению концентрации серы в шлаке.

В условиях опытов концентрация серы в металле почти не изменялась.

Авторы полагают, что при малом изменении в ходе опытов величины поверхности раздела между жидкими фазами A, веса шлака S и концентрации серы в металле c_m, скорость увеличения содержания серы в шлаке c_s определяется уравнением

$$\frac{dc_s}{dt} = k_m B - k_s c_s H, \tag{2}$$

где $B = (A/S)c_m$, а $H = A/S$ и k_m и k_s — соответственно константы скорости прямой и обратной реакций. Они считают, что их опытные данные подтверждают уравнение (2), т. е. что кинетика переноса серы как из металла в шлак, так и в обратном направлении описывается уравнением для реакций первого порядка относительно концентрации серы. Сопоставление опытов, проводившихся во вращающемся и стационарном тиглях, показало лишь малое влияние перемешивания на скорость процесса. В ходе опытов наблюдалось изменение цвета проб шлака от почти бесцветных до черных. Это было истолковано как свидетельство присутствия в шлаке сульфида железа, который, как известно, сильно окрашивает стекла. Авторы склоняются к предположению о том, что вероятный механизм процесса десульфурации заключается в непосредственном переходе сульфида железа из металла в шлак и что лимитирующим звеном является диффузия FeS через поверхность раздела двух фаз.

Во второй работе [12] делается попытка уточнить механизм десульфурации и уже отвергается мысль о диффузионной природе процесса. Основанием для этого послужили результаты приближенных измерений коэффициента диффузии серы в расплавленном шлаке доменного типа, которые показали, что величина D меньше чем 10^{-5} см²/сек. Однако необходимо подчеркнуть, что малая величина коэффициента диффузии сама по себе не может служить указанием на характер процесса. Достаточно принять толщину диффузионного слоя равной 10^{-4} см, чтобы получить количественное согласие с данными опыта, исходя из соотношения $k = D/\delta$, так как согласно [12] $k_m \approx 10^{-1}$, а $D = 10^{-5}$ см²/сек.

)твергая диффузионный механизм, авторы выдвигают утверждение :м, что «площадь поверхности раздела шлак — металл является ос- ным фактором, определяющим скорость процесса», которое подтверж- ся опытами, проведенными с четырехкратным изменением величины › поверхности. Однако ясно, что наличие пропорциональности между ччиной поверхности раздела и скоростью процесса в одинаковой сте- ı говорит и в пользу диффузионнной теории.

3 дальнейших опытах [12] было показано, что по ходу процесса содер- ние железа в шлаке проходит через максимум, в то время как концент- ия серы монотонно увеличивается. Это рассматривается как указание о, что сера переносится в шлак вместе с железом, и сульфид же- играет роль промежуточного продукта. Исходя из своих данных, ж, Филбрук и Гольдман считают возможным следующий трехстадий- механизм переноса серы из чугуна в шлак:

1. FeS (в металле) $\rightleftarrows$ FeS (в шлаке).
2. FeS (в шлаке) + CaO (в шлаке) $\rightleftarrows$ CaS (в шлаке) + FeO (в шлаке).
3. FeO (в шлаке) + C (в металле) $\rightarrow$ Fe + CO(газ).

3 третьей работе этой серии [13] изучалось влияние растворенных туне элементов на кинетику перехода серы в шлак. Было найдено, что мний существенно увеличивает скорость десульфурации уже при центрации, равной 0,4 вес. %.

Добавление к чугуну марганца также повышает скорость переноса ы. Алюминий значительно сильнее кремния и марганца ускоряет цесс. При этом увеличение скорости переноса серы сопровождается личением концентрации железа в шлаке. Весьма интересно, что в чае отсутствия серы в металле содержание железа в шлаке было зна- ельно более низким, чем при десульфурации. Это еще раз подтверж- т предположение об одновременном переходе железа и серы через гра- у металл — шлак. Авторы считают, что увеличение скорости десуль- ации при увеличении концентрации кремния, марганца и алюминия угуне объясняется тем, что эти элементы раскисляют шлак.

О. А. Есин и А. И. Окунев [14] рассмотрели экспериментальные дан- Чанга и Гольдмана [9] с точки зрения ионной теории. Основываясь результатах опытов, в которых установлено наличие скачка электри- кого потенциала на границе раздела металл — шлак [15], О. А. Есин и И. Окунев считают, что эту границу пересекают не нейтральные части- а ионы. В качестве одного из вариантов они предлагают рассматривать ульфурацию как одновременный переход анионов в противоположных равлениях:

$$\begin{array}{c} S_{мет} + 2e \rightarrow S_{шл}^{--} \\ O_{шл}^{--} \rightarrow O_{мет} + 2e \\ \hline S_{мет} + O_{шл}^{--} \rightarrow S_{шл}^{--} + O_{мет} \end{array}$$

Однако такая точка зрения полностью не объясняет опытных данных, азывающих на то, что одновременно с серой в шлак переходит и железо.

Грант, Каллинг и Чипман [16] исследовали кинетику десульфурации уна. Они использовали графитовые тигли с двумя сообщающимися делениями и винтовую графитовую мешалку, непрерывно перекачи- вшую жидкий чугун через шлак из одного отделения в другое. Сопостав- н свои данные с результатами исследования Хатча и Чипмана [3], они иходят к выводу о том, что в обоих случаях время установления равно- ия имеет один и тот же порядок и что увеличение интенсивности пере- шивания оказывает лишь незначительное влияние на увеличение ско- сти десульфурации. Этот вывод не представляется достаточно убеди- льным потому, что применявшийся способ перемешивания, так же как опытах Чанга и Гольдмана [9], не затрагивал в необходимой степени

шлаковую фазу, в которой, повидимому, лежит основное сопротивление диффузии.

Грант, Каллинг и Чипман считают наиболее медленным звеном процесса десульфурации восстановление кремнезема шлака.

Грант, Тройли и Чипман [17], развивая эту идею, экспериментально показали, что кремнезем шлака является достаточно сильным окислителем, который может существенно замедлить десульфурацию. Очевидно, что предположение указанных авторов не исчерпывает вопроса, так как оно совершенно обходит случай, когда шлак не содержит кремнезема.

Подводя итоги, можно сказать, что, несмотря на ряд экспериментальных работ, в литературе еще не пришли к единому взгляду на природу процесса десульфурации.

Настоящее исследование посвящено уточнению вида кинетического уравнения этого процесса и выяснению влияния кремния и марганца на кинетику реакции с целью получения данных, которые в сочетании с результатами других исследований окажутся полезными для более глубокого раскрытия механизма переноса серы из чугуна в шлак.

МЕТОДИКА

Опыты проводились в графитовых тиглях, помещавшихся в индукторе высокочастотного генератора, в атмосфере очищенного азота. О скорости процесса судили по изменению концентрации серы в металле в пробах, отбиравшихся по ходу опыта. Определение концентрации производилось при помощи метода радиоактивных индикаторов. С этой целью в чугун заранее вводили радиоактивную серу (около 2 милликюри S^{35} на 1000 г металла). Интенсивность радиоактивного излучения проб чугуна определялась при помощи торцевого счетчика Б-ФЛ методом счета из толстых слоев порошков с крупностью частиц 0,25 мм. Точность измерений составляла приблизительно 2%. Чистота препарата радиоактивной серы определялась путем измерения периода полураспада, который оказался равным 88 дням — в хорошем согласии с табличными данными. Применение радиосеры позволило получать достаточно надежные данные об изменении содержания серы в металле в весьма широком диапазоне концентраций вплоть до чрезвычайно низких, которые практически недоступны для определения методами химического анализа.

Особенности устройства тиглей заключались в следующем. Цилиндрический графитовый блок имел по три вертикальных отверстия — тигля диаметром 28 и глубиной 100 мм. Рядом с каждым тиглем просверливался узкий, сообщающийся с ним в нижней части, вертикальный канал диаметром 6 мм. Эти каналы позволяли отбирать пробы металла насасыванием в кварцевую трубочку без нарушения естественного хода процесса и засорения проб металла шлаком. Кроме того, излучение из этих каналов весьма близко к излучению абсолютно черного тела, что дает возможность надежно измерять температуру оптическим пирометром.

Наличие трех тиглей в одном блоке позволяет проводить параллельные опыты в строго одинаковых условиях. В опытах один тигель служил для сравнения и всегда содержал металл и шлак одного и того же состава. В двух других тиглях помещались металлы и шлаки выбранного состава. Заметим, что отбиравшиеся пробы металла имели весьма малый вес по сравнению с весом садки. Поэтому отношение поверхности раздела металл — шлак к объему металла в ходе опыта изменялось лишь на 5—10%.

Для установления действительного механизма процесса десульфурации имеет существенное значение определение его кинетического порядка. С этой целью была проведена серия опытов при постоянной температуре 1475°, в которых концентрация серы в металле изменялась в весьма широких пределах. В этих опытах вес чугуна составлял 350 г, а шлака — 15 г; диаметр тигля — 35 мм. Чугун содержал очень малые количества кремния и марганца, а концентрация углерода соответствовала равновесию с графитом при данной температуре. Шлак содержал 45,50 CaO; 50,00 Al_2O_3; 5,18 MgO; 0,25 вес. %: SiO_2. В первом опыте исходное содержание серы было 0,68% а конечное 0,233%. После отбора последней пробы металла с его поверхности намораживанием снимался весь шлак, и опыт продолжался снова со свежим шлаком прежнего состава. При этом последняя проба металла законченного опыта являлась первой пробой последующего.

В результате проведенных таким образом последовательных опытов

центрация серы в чугуне была снижена до 0,00027%, т. е. примерно 00 раз. Полученные данные, представленные на рис. 1 в координатах арифм концентрации — время, показывают, что экспериментальные ки удовлетворительно укладываются на прямую линию. Таким обра- в описанных опытах соблюдается кинетическое уравнение первого рядка относительно концентрации серы в металле. Ввиду больших личин коэффициентов распределения серы между металлом и шлаком, акже вследствие непрерывного удаления окиси углерода обратный еход серы из шлака в металл практически не имел места.

К выводу о соблюдении уравнения первого порядка пришли также аг и Гольдман на основании опытов, проводившихся в интервале 1525—1580°. Представляло интерес выяснить температурную зависимость скорости десульфурации и характера кинетического уравнения в более широком диапазоне температур. С этой целью была проведена серия опытов между 1475 и 1675°. Начальная концентрация серы была около 0,1%. Шлак состоял из 41,25 CaO; 50,05 Al_2O_3 и 6,67 вес. % MgO (вес чугуна г, шлака 15 г; диаметр тигля 28 мм).

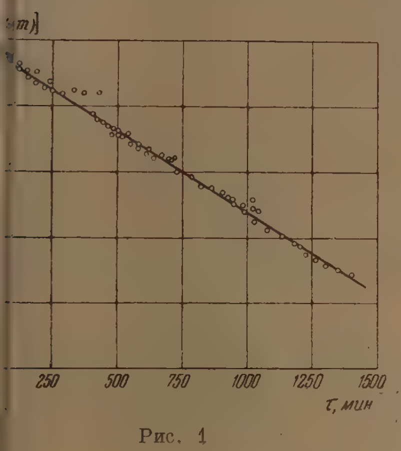


Рис. 1

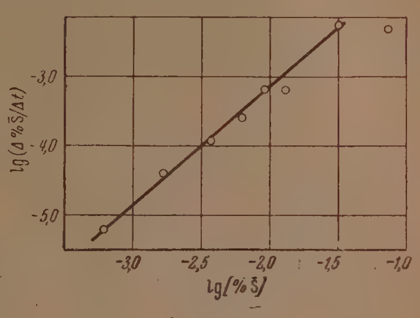


Рис. 2

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

1475°		1505°		1525°		1575°		1625°	
Время в мин.	[%S]	Время в мин.	[%S]	Время в мин.	[%S]	Время в мин.	[%S]	Время в мин.	[%S]
0	0,100	—	—	11	0,0913	0	0,097	0	0,097
15	0,065	—	—	25	0,0326	11	0,0563	9	0,049
40	0,031	40	0,027	27	0,0284	20	0,0235	15	0,0147
70	0,0116	70	0,0050	41	0,0067	30	0,0085	20	0,0110
00	0,0050	100	0,0017	55	0,0033	40	0,0049	25	0,00753
52	0,0017	153	0,0006	85	0,0015	60	0,0036	35	0,00496
				115	0,00126	80	0,0023	55	0,00242
								95	0,00086
								157	0,00036

Для нахождения порядка реакции использовали уравнение для скорости десульфурации:

$$\frac{\Delta[\%S]}{\Delta t} = -k[\%\bar{S}]^n, \tag{3}$$

где k — коэффициент массопередачи, n — порядок реакции и $[\%\bar{S}]$ — средняя концентрация в металле за промежуток времени Δt. Величина n

находилась по данным опыта графически, путем нанесения значений

$$\lg \frac{\Delta [\%S]}{\Delta t}$$

относительно $\lg [\% \bar{S}]$. Полученные данные изображены на рис. 2, на котором экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию с угловым коэффициентом 1,71. Из этого следует, что в рассматриваемом случае кинетика реакции не описывается уравнением первого порядка, а подчиняется уравнению с дробным показателем

$$\frac{d [\%S]}{dt} = -k [\%S]^{1,71}. \quad (4)$$

Были найдены величины n для опытов при других температурах. Результаты вычислений n, а также коэффициенты массопередачи представлены в табл. 3.

Рассмотрение таблицы показывает, что кинетический порядок реакции закономерно увеличивается с ростом температуры. Таким образом проведенные опыты позволили сделать более подробный анализ кинетических кривых, чем это было выполнено Чапгом и Гольдманом [9], и установить зависимость порядка реакции от температуры. При относительно низких температурах порядка 1450—1500° величина n близка к единице. При высоких температурах, приближающихся к 1700°, выполняется уравнение для реакций второго порядка относительно концентрации серы в металле.

Таблица 3

t °C	n	k
1475	1,08	0,045
1505	1,29	0,15
1525	1,35	0,235
1575	1,55	0,863
1625	1,71	1,78
1675	1,85	9,60

Реальный чугун всегда содержит наряду с углеродом и другие элементы. Для выяснения их влияния на скорость десульфурации целесообразно сначала исследовать более простые случаи, когда железо содержит кроме углерода лишь один элемент.

Для изучения влияния кремния была проведена серия опытов со шлаком состава 41,25 CaO; 50,05 Al_2O_3; 6,67 вес. % MgO. Условия проведения всех опытов были одинаковыми, за исключением содержания кремния в металле, которое менялось в пределах от 0,07 до 3,40%. Опыты проводились при постоянной температуре 1475°, при которой кинетика процесса удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Это позволяло судить о влиянии кремния на кинетику десульфурации по величине коэффициента массопередачи, вычисляемой из уравнения

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{[\%S_0]}{[\%S_t]}, \quad (5)$$

где исходное содержание серы в чугуне $[\% S_0]$ было около 0,1%, а $[\% S_t]$ — содержание серы в момент времени t.

Результаты опытов представлены графически на рис. 3 и 4. На рис. 3 изображены кинетические кривые в координатах концентрация серы (в процентах от начальной) — время (в минутах); они получены путем усреднения результатов двух параллельных опытов.

На рис. 4 снятые с кривых рис. 3 данные представлены в координатах логарифм концентрации серы в металле — время. Рассмотрение рис. 4 показывает удовлетворительное подчинение кинетики уравнению первого порядка. Кроме того, из этого рисунка видно, что наклон прямых заметно

исит от содержания кремния в чугуне. Эта зависимость имеет минимум, это видно из табл. 4.

Таблица 4

%	0,07	0,36	1,18	2,36	3,40
$k \cdot 10^2$	1,31	1,00	0,88	0,94	1,05

Таким образом, в описанных условиях плавок увеличение концентрации эмния в металле сначала приводит к заметному уменьшению k. Даль-

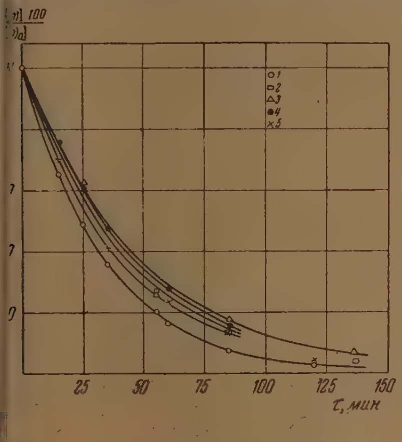
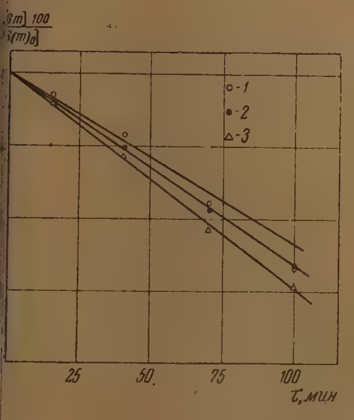


Рис. 3. *1* — 0,07; *2* — 0,36; *3* — 1,18; *4* — 2,36; *5* — 3,40% Si

Рис. 4. *1* — 0,07; *2* — 0,36; *3* — 1,18; *4* — 2,36; *5* — 3,40% Si



. 5. *1* — 0,11; *2* — 0,63; *3* — 3,43% Mn

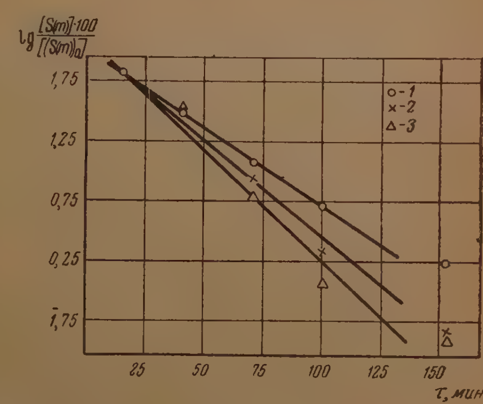


Рис. 6. *1* —0,07 Si; 0,11 Mn; *2*—0,75 Si; 0,75 Mn; *3* — 1,72 Si; 1,72% Mn

йшее увеличение содержания кремния свыше 1% приводит к возрастаю k.

Для изучения влияния марганца был проведен опыт при 1475° в тех условиях, как и описанные выше опыты с кремнием. Содержание рганца в трех отделениях было 0,11; 0,61 и 3,43 вес. %. На рис. 5 рельтаты опытов представлены в полулогарифмической системе координат.

Полученные данные позволяют предположить, что, как и в случае кремния, увеличение содержания марганца в чугуне сначала несколько уменьшает k, а затем вновь увеличивает. При этом влияние марганца проявляется слабее, чем кремния.

О влиянии кремния и марганца при их совместном присутствии можно судить по результатам опыта, проведенного в описанных условиях при 1475°, в котором в первом отделении тигля металл содержал 0,07% Si и 0,11% Mn, во втором — 0,75% Si и 0,75% Mn и в третьем — 1,72% Si и 1,72% Mn.

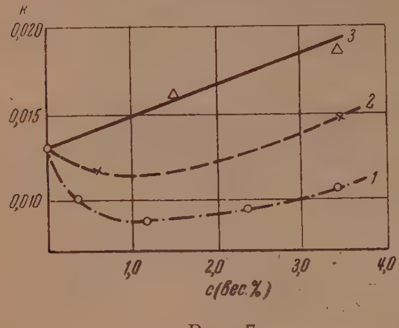


Рис. 7

Результаты опыта, представленные на рис. 6 в полулогарифмической системе координат, отчетливо показывают, что при совместном присутствии кремния и марганца скорость десульфурации чугуна заметно возрастает при увеличении концентрации этих элементов.

На рис. 7 представлена зависимость величин k при 1475° от концентрации кремния (кривая *1*), марганца (кривая *2*) и суммы концентраций этих элементов при их совместном присутствии (кривая *3*).

Отметим, что при достаточной выдержке в опытах достигались весьма высокие показатели распределения, превышавшие 1000. Это может быть объяснено как большой десульфурирующей способностью использованных шлаков, так и тем, что реакция протекала необратимо — вследствие того, что окись углерода удалялась из тигля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение результатов описанных опытов и сопоставление их с литературными данными позволяют предположить следующий механизм процесса переноса серы из чугуна в шлаки системы $CaO - Al_2O_3$.

Исходя из электрохимических представлений, а также экспериментального факта присутствия железа в шлаке, первую стадию — переход серы из металла в шлак — можно представить уравнениями:

$$[S]_{мет} + 2e \rightleftarrows (S^{--})_{шл} \quad (а)$$

$$[Fe]_{мет} \rightleftarrows (Fe^{++})_{шл} + 2e \quad (б)$$

$$[Fe]_{мет} + [S]_{мет} = (Fe^{++})_{шл} + (S^{--})_{шл}. \quad (в)$$

В случае присутствия в железе элементов — восстановителей реакция (б) может встречать конкуренцию других процессов, также обеспечивающих соблюдение условий электронейтральности, например:

$$[C]_{мет} + (O^{--})_{шл} \rightarrow CO_{газ} + 2e,$$

$$[Si]_{мет} + 2(O^{--})_{шл} \rightleftarrows (SiO_2)_{шл} + 2e,$$

$$(O^{--})_{шл} \rightleftarrows [O]_{мет} + 2e.$$

Первая стадия, изображаемая уравнением (в), совершается быстрее последующих и не лимитирует скорости протекания всего процесса. В тонком слое шлака, прилегающем к металлу, достигается концентрация серы, соответствующая равновесию. Так как коэффициент распределения серы в рассматриваемой системе весьма высок, то, очевидно, этот слой

...а сильно обогащен железом и серой и по существу представляет ...вор окислов в сульфиде железа. В силу относительно малой концент... ...и иона кислорода в диффузионном слое и трудности образования ...рьков окиси углерода, восстановление FeO не получает развития. ...стно, что небольшие концентрации FeO — порядка 0,2—0,3% — ...т находиться в равновесии с насыщенным раствором углерода в же... ... [3]. Восстановление FeO становится возможным по мере диффузии ...бъема шлака в пограничный слой ионов кислорода, движущихся ...тречу сере. В силу значительно большего размера ($r_{S^{--}} = 1,78$, а ... $= 1,32$ Å) сера должна диффундировать медленнее кислорода. ...ому дальнейшее развитие десульфурации определяется скоростью ...фузионного переноса серы в объем шлака (вторая стадия). Наконец, ...ья стадия представляет собой быстрый процесс восстановления за... ... железа.

...редположение о том, что лимитирующей стадией всего процесса де...фурации является молекулярный перенос иона серы в объем шлака ...з диффузионный слой, лежащий на границе с металлом, приводит ...едующему кинетическому уравнению:

$$-\frac{d\,[\%\,S]}{dt} = DA\left[\frac{(\%\,S)_p - (\%\,S)_o}{\delta}\right], \tag{6}$$

...$(\%\,S)_p$ — равновесная концентрация серы в шлаке на его границе ...таллом; $(\%\,S)_o$ — концентрация серы в объеме шлака.

...ак как в рассматриваемом случае коэффициент распределения очень ...к, то можно пренебречь величиной $(\%\,S)_o$ по сравнению с $(\%\,S)_p$. ...язи с этим уравнение (6) сведется к виду:

$$-\frac{d\,[\%\,S]}{dt} = \frac{DA\,(\%\,S)_p}{\delta}. \tag{7}$$

...виду того что при равновесии $(\%\,S)_p = k[\%S]$, то

$$-\frac{d\,[\%\,S]}{dt} = \frac{k\,DA\,[\%\,S]}{\delta}. \tag{8}$$

...В соответствии с этим уравнением скорость реакции должна была ...ри независимости величин k^*, D, A и δ от $[\%S]$ быть пропорциональна ...центрации серы в металле. Это наблюдалось в опытах, проводившихся ... относительно низких температурах. При более высоких температурах ...рость десульфурации подчинялась уравнению с дробным показателем ...ядка реакции, большим единицы.

...Объяснение этого явления можно получить, приняв, что с ростом тем...ратуры происходит изменение условий перемешивания жидкого шлака ...еляющимися на границе его раздела с металлом пузырьками окиси ...рода.

При повышении температуры растет количество и объем выделяющейся ...си углерода и уменьшается вязкость шлака.

В связи с этим изменяется эффективная толщина диффузионного слоя ...оответствии с уравнением:

$$\delta = \frac{m}{v^l}, \tag{9}$$

...m — коэффициент пропорциональности, v — скорость движения жид...ти и l — величина, зависящая от степени турбулентности течения.

Естественно, что менее вязкий шлак при прочих равных условиях ...одится в более турбулентном состоянии.

Количество выделяющейся из чугуна окиси углерода эквивалентно

количеству перешедшей в шлак серы в соответствии с итоговым стехиометрическим уравнением:

$$[FeS]_{мет} + [C]_{мет} + (CaO)_{шл} \rightarrow [Fe]_{мет} + (CaS)_{шл} + CO_{газ}.$$

Поэтому можно принять, что скорость движения шлака пропорциональна скорости выделения окиси углерода, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации серы в металле. Принимая это во внимание, подставляя вместо $v = k'[\%S]$, получим

$$\frac{d[\%S]}{dt} = -k''[\%S]^{l+1}. \qquad (11)$$

Из (10) следует, что изменение условий движения шлака может привести к изменению экспериментально определяемого порядка реакции. Можно сделать предположение о том, что в рассматриваемом случае l меняется от 0 до 1. При относительно низких температурах, когда вязкость шлака велика, выделение пузырьков газа не нарушает существенным образом молекулярного характера переноса серы в диффузионном слое; иными словами, $l = 0$, и кинетика процесса подчиняется мономолекулярному закону. По мере повышения температуры величина l растет. По этой причине наблюдаемый порядок реакции становится дробным, как это и наблюдалось в описанных выше опытах. Таким образом, основная идея предлагаемого объяснения механизма процесса десульфурации заключается в том, что скорость последнего определяется диффузией серы в шлаке в условиях турбулентного перемешивания пузырьками выделяющейся окиси углерода. В пользу таких диффузионных представлений говорят и результаты наших опытов, в которых было зафиксировано наличие градиента концентрации серы в шлаке. Это было осуществлено путем радиографирования вертикального разреза слоя шлака, быстро охлажденного на поверхности металла.



Рис. 8

Из приведенной на рис. 8 радиографии ясно видно наличие повышенной радиоактивности на нижней поверхности шлака, соприкасавшейся с металлом. К этому же выводу можно прийти и непосредственно из рассмотрения шлифа шлака, который в основной массе имеет зеленоватый цвет. Темнозеленый слой расположен вблизи нижней поверхности шлака и соответствует более почерневшей полоске на радиографии. Таким образом наибольшая концентрация серы соответствует повышенной концентрации ионов железа в шлаке.

О том, что сера переходит в шлак вместе с железом, свидетельствуют и наши наблюдения за цветом проб шлака, отбиравшихся по ходу плавки. Вначале шлак имел зеленоватый цвет, затем через бурый, черный, коричневый и желтый переходил в почти белый.

Изложенные представления позволяют подойти к объяснению влияния различных факторов на кинетику десульфурации.

Элементы-раскислители, как, например, алюминий, кремний, марганец, снижают концентрацию закиси железа на поверхности диффузионного слоя шлака. Вследствие этого в нем возрастает равновесная концентрация серы и соответственно увеличивается градиент ее концентрации по сравнению с нелегированным чугуном. Поэтому при прочих равных условиях должна возрасти и скорость десульфурации, что и наблюдалось в ряде случаев [13]. Однако проведенные в настоящей работе опыты показывают, что в известных условиях присутствие элементов-раскислителей может и не ускорять десульфурации. Повидимому, это обусловлено тем,

продукты раскисления, например кремнезем, изменяют вязкость ...ффузионного слоя шлакa и уменьшают его основность. В случае, если ...тав шлака таков, что падение основности сопровождается уменьшением ...зкости, то отрицательное влияние кремнезема может не проявиться.

С другой стороны, если шлак содержит кремнезем, то его влияние на ...нетику десульфурации должно зависеть от того, присутствует или нет ...емний в металле. В последнем случае кремнезем является окислителем ...может таким образом затормозить развитие десульфурации. В случае ..., если в металле содержится кремний и его концентрация превышает ...вновесную с кремнеземом шлака данного состава, то SiO_2 не будет ...сстанавливаться. Этим и может быть объяснено наблюдавшееся [13] ...ачительное ускорение десульфурации шлаками системы $CaO — Al_2O_3—$ ...O_2 в присутствии кремния по сравнению с нелегированным чугуном.

Подобное же влияние оказывают, как это следует из опытов, и другие ...скислители, как, например, алюминий и марганец. При этом чем энер...нее раскислитель, тем больше он увеличивает скорость десульфурации.

При совместном присутствии в чугуне кремния и марганца, как это ...дно из наших опытов, наблюдается только ускоряющее влияние этих ...ементов на процесс десульфурации. Повидимому, это обусловлено тем, ... в диффузионный слой шлака в результате реакции одновременно пе...ходят и кремнезем, и закись марганца, образующие легкоплавкую ...есь, понижающую вязкость шлака. Это указывает, что важными ...ловиями ускорения процесса (наряду с усилением перемешивания шлака) ...ляется наличие элементов-восстановителей в чугуне и уменьшение ...зкости диффузионного слоя шлака при переходе в него продуктов ...скисления. Из сказанного следует, что кремний и марганец, растворен...ые в чугуне, особенно при их совместном присутствии, нельзя считать ...ементами, замедляющими процесс очищения металла от серы. Наоборот, ... известных условиях они могут существенно ускорять десульфурацию.

ВЫВОДЫ

1. Изучена скорость десульфурации чугуна шлаком системы $CaO—Al_2O_3$ ...ри различных температурах в зависимости от концентраций в металле ...ры, кремния и марганца.

2. Найдено, что скорость десульфурации пропорциональна концент...ации серы в чугуне в степени, зависящей от температуры. При относи...ельно низких температурах показатель степени близок к единице, и реак...ия протекает по мономолекулярному закону. При более высоких темпе...атурах порядок реакции становится дробным и стремится к значению два.

Институт металловедения
и физики металлов
Москва

Поступила
9.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Norro a. S. Lundquist, Jerncont. Ann, 130 (3), 118, 1946.
2. R. Rocca, N. Grant a. J. Chipman, Journ. of Metals, 4, 319, 1951.
3. G. Hatch a. J. Chipman, Journ. of Metals, 1 (4), 274, 1949.
4. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1952.
6. И. С. Куликов и А. А. Жуховицкий, Сборник трудов МИС, 32, 54, 1954.
7. G. Derge a. C. Birchenal, Journ. of Metals, 12, 1648, 1953.
8. K. Towers, M. Paris a. J. Chipman, Journ. of Metals, 11, 1455, 1953.
9. Lo Ching Chang a. K. Goldman, Met. Technology, 6, т. п. 2367, 1948.
10. И. А. Соколов, Чугуны, доменные шлаки и расчет шихт, ОНТИ, 1936.
11. В. Г. Воскобойников, Поведение серы при восстановительной плавке. Труды ЦНИИЧМ, вып. 1, Металлургиздат, 1948.
12. G. Derge, W. Philbrook, Journ. of Metals, 9, 1111, 1950.
13. K. Goldman, G. Derge, W. Philbrook, Journ. of Metals 6 (5), 534, 1954.
14. О. А. Есин и А. И. Окунев, Изв. АН СССР, ОТН, 10, 1472, 1952.
15. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, 8, 1234, 1951.
16. N. Grant, U. Kalling a. J. Chipman, Journ. of Metals, 8, 666, 1951.
17. N. Grant, O. Troili a. J. Chipman, Journ. of Metals, 8, 1672, 951.

ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ ПРИ ПОМОЩИ АНИОНИТОВ

В. В. Фомин, Л. Н. Федотова, В. В. Синьковский и М. А. Андреева

Имеются многочисленные работы, посвященные исследованию комплексных соединений при помощи катионитов. Соответствующие методы основаны на применении к обмену катионов закона действующих масс.

Работами Крауса и Мура [1—3] и других [4,5] показана возможность качественного доказательства существования в растворах комплексных анионов различных металлов при помощи анионов. Однако, в отличие от катионитов, почти нет работ, в которых аниониты использовались бы для определения координационного числа и константы диссоциации комплексного иона. Это вызвано, повидимому, сомнением в возможности приложения к анионному обмену закона действующих масс [6,7], хотя некоторые авторы пользовались этим законом для характеристики равновесия при анионном обмене [8,9]. Только в работе [1] указывается на возможность определения константы диссоциации при помощи анионитов в динамических условиях.

Применение закона действующих масс к анионному обмену в статических условиях было убедительно показано в работах Б. П. Никольского с сотрудниками [10,11], установивших, что изотерма анионного обмена имеет тот же вид, что и катионного. Поэтому нами сделана попытка исследования комплексных соединений при помощи анионитов в статических условиях. В качестве объекта для проверки предлагаемого метода были взяты хлоридные комплексы кадмия, многократно изучавшиеся различными методами. Обзор работ по этим комплексам до 1941 г. дан Леденом [12], позже были опубликованы работы Кинга [13], И. А. Коршунова с сотрудниками [14], Эриксона [15], Вандерзее и Даусона [16] и других [17—19]. Получены чрезвычайно противоречивые данные. Некоторые авторы [14,19] приходят к выводу о существовании ионов $CdCl_6^{4-}$. Например, И. А. Коршунов [14] нашел, что в растворе хлористого натрия с концентрацией до 4 моль/л образуются ионы $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$ и $CdCl_6^{4-}$. Вместе с тем А. М. Васильев и другие [19], пользуясь тем же полярографическим методом, нашли в этих условиях только $CdCl^+$, $CdCl_2$ и полагают, что ион $CdCl_6^{4-}$ существует в растворах хлористого калия с концентрацией последнего от 1,6 до 4 моль/л. Повидимому, лучшими являются результаты Ледена [12], Кинга [13], Эриксона [15] и Вандерзее и Даусона [16], которые, пользуясь различными методами, нашли, что при ионной силе растворов, равной 3, а концентрации хлориона до 1,5 моль/л, существуют только ионы $CdCl^+$, $CdCl_2$ и $CdCl_3^-$. Постоянная ионная сила поддерживалась путем добавления к раствору хлоридов перхлората натрия.

Этими же авторами были получены довольно близкие значения констант стойкости этих ионов, особенно для двух первых (табл. 1). Поэтому можно признать удовлетворительными константы, полученные Вандерзее и Даусоном при других ионных силах.

Таблица 1

Константы стойкости ионов $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$

Ионная сила	β_1'	β_2'	β_3'	Литература
3	38,5	170	260	[12]
3	35	115±5	290±3	[15]
3	34,8	160	195	
2	26,5	89	61	[16]
1	22,3	60	26	

Леден [4] показал что, из перхлоратных растворов кадмий не погло-
ется анионитами, что объясняется отсутствием комплексных анионов,
ержащих металл. Из растворов хлоридов кадмий будет поглощаться
иде иона $CdCl_3^-$. Поэтому реакции, происходящие в растворе, на-
имер, хлористого кадмия, находящегося в соприкосновении с анион-
и, могут быть представлены уравнениями:

$$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftarrows CdCl^+, \tag{1}$$

$$Cd^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows CdCl_2, \tag{2}$$

$$Cd^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows CdCl_3^-, \tag{3}$$

$$RCl + CdCl_3^- \rightleftarrows RCdCl_3 + Cl^-. \tag{4}$$

последнем уравнении RCl — анионит в хлоридной форме.

Для равновесия можно записать:

$$\beta_1' = \frac{[CdCl^+]}{[Cd^{2+}]\,[Cl^-]}, \tag{5}$$

$$\beta_2' = \frac{[CdCl_2]}{[Cd^{2+}]\,[Cl^-]^2}, \tag{6}$$

$$\beta_3' = \frac{[CdClC_3^-]}{[Cd^{2+}]\,[Cl^-]^3}, \tag{7}$$

$$K' = \frac{[RCdCl]\,[Cl^-]}{[RCl]\,[CdCl_3^-]}, \tag{8}$$

β_1', β_2', β_3' и K' — константы комплексообразования и анионного обмена, ражение через концентрации веществ. Концентрации ионов в смоле ражаются числом молей на 1 кг смолы. Если коэффициенты актив-
сти ионов Cd^{2+}, $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$ и Cl^- обозначают через γ_0, γ_1, γ_2, γ_3
γ, то, пренебрегая коэффициентами активности в смоле, имеем

$$\beta_1' = \beta_1 \frac{\gamma_0 \gamma}{\gamma_1}, \tag{9}$$

$$\beta_2' = \beta_2 \frac{\gamma_0 \gamma^2}{\gamma_2}, \tag{10}$$

$$\beta_3' = \beta_3 \frac{\gamma_0 \gamma^3}{\gamma_3}, \tag{11}$$

$$K' = K \frac{\gamma_3}{\gamma}, \tag{12}$$

е β_1, β_2, β_3 и K — константы равновесия, выраженные через активности.

Обозначив аналитическую концентрацию кадмия в равновесном растворе через c_{Cd}, получаем, что

$$c_{Cd} = [Cd^{2+}] + [CdCl^{+}] + [CdCl_2] + [CdCl_3^-]. \quad (13)$$

Последнее выражение при помощи уравнений (5), (6) и (7) может быть записано в виде:

$$c_{Cd} = [Cd^{2+}](1 + \beta_1' [Cl] + \beta_2' [Cl]^2 + \beta_3' [Cl]^3). \quad (14)$$

Из уравнений (7), (8) и (14) легко найти, что

$$\frac{[RCdCl_3]}{c_{Cd}} = \frac{K' \beta_3' [Cl^-]^2 [RCl]}{1 + \beta_1' [Cl^-] + \beta_2' [Cl^-]^2 + \beta_3' [Cl^-]^3}. \quad (15)$$

Введем коэффициент распределения

$$K_d = \frac{[RCdCl_3]}{c_{Cd}}. \quad (16)$$

Он может быть легко найден экспериментально, так как

$$K_d = \frac{(c_{Cd}^0 - c_{Cd}) V \cdot 1000}{c_{Cd} m}, \quad (17)$$

где c_{Cd}^0 — аналитическая концентрация кадмия в исходном растворе, m — вес смолы в граммах, V — объем раствора в литрах.

Некоторые авторы [20] отмечают, что для катионов необходимо вводить поправку на поглощение воды ионитом, но мы полагаем, что этой поправкой можно пренебречь, если объем раствора велик по сравнению с весом смолы.

Уравнение (14) можно упростить, если применить такие малые концентрации кадмия, чтобы можно было пренебречь изменением концентрации хлорионов в исходном растворе в связи с комплексообразованием, а также в смоле при замещении хлора на комплексный анион. В этом случае [RCl] — постоянная величина (равная емкости смолы), так же как коэффициенты активности в смоле. Если в растворе поддерживается постоянная ионная сила, то

$$K_d = \frac{K^* [Cl^-]^2}{1 + \beta_1' [Cl] + \beta_2' [Cl]^2 + \beta_3' [Cl^-]^3}, \quad (18)$$

где

$$K^* = K' \beta_3' [RCl] \quad (19)$$

— постоянная величина.

К сожалению, в работе с анионитами трудно осуществить изменение концентрации аниона (в данном случае хлора), сохраняя постоянную ионную силу, так как должен быть один анион, который содержится в смоле и участвует в комплексообразовании. В случае хлоридов это можно сделать, применяя смесь хлористого калия с каким-либо хлоридом многовалентного металла, но последний не должен давать хлоридных комплексов, что маловероятно.

Для проверки выведенного уравнения (18) нами изучалось распределение кадмия между анионитом НО и растворами хлористого калия. Концентрация кадмия в исходном растворе составляла $(4-6) \cdot 10^{-3}$ моль / л. Навеска смолы, обычно в 1 г, взбалтывалась с 50 мл раствора в течение нескольких суток (от 1 до 4). Раствор отделялся от смолы, и в нем, так же как в исходном, полярографически определялась концентрация кадмия. Определение поглощения производилось сравнением высот волн для исходного и равновесного растворов. Было найдено, что изменение вре-

ии взаимодействия от 1 до 4 суток практически не меняет количества оглощенного кадмия, что рассматривалось как доказательство достижения равновесия при обмене.

Опыты производились с 0,8; 1,0 и 1,2-молярными растворами хлористого калия, для которых, как мы полагали, можно пренебречь влиянием изменения ионной силы. Доля ионов $CdCl_3^-$ от общей суммы кадмия в растворе при этих же концентрациях меняется от 18,8 до 29 и 28,6%, если воспользоваться константами, найденными Вандерб и Даусоном при ионной силе, равной единице.

При подстановке этих констант и выбранных концентраций хлорида в уравнении (18) член $\frac{[Cl^-]^3}{1+\beta_1'[Cl^-]+\beta_2'[Cl^-]^2+\beta_3'[Cl^-]^3}$ оказывается практически постоянной величиной, равной $9\cdot10^{-3}$. Следовательно, постоянным должен быть коэффициент распределения K_d.

Результаты опытов приведены в табл. 2. Нетрудно показать, что относительная максимальная погрешность для K_d, найденная из предположения, что эта величина для полярографического определения кадмия

Таблица 2

Коэффициент распределения кадмия между раствором KCl и анионитом НО в хлоридной форме

Конц. KCl моль/л	$c^0_{Cd}\cdot10^3$	$c_{Cd}\cdot10^3$	K_d	Среднее значение K_d
0,8	5,44	3,42	29,5	
	5,48	3,49	28,5	
	5,10	3,24	28,7	
	5,2	3,22	28,3	28,8±0,9**
1,0	5,67	3,51	30,8	
	5,25	3,45	26,5	
	6,37	3,87	32,4	
	5,20	3,38	26,9	
	5,03	3,34	28,3	
	5,20	3,30	28,8	28,9±2,3
1,2	5,63	3,47	31,1	
	6,29	3,83	32,2	
	5,20	3,33	28,1	
	5,10	3,36	26,0	
	5,20	3,30	28,8	29,2±2,5
2,0	4,85	3,32	24,6	
	4,96	3,43	23,0	
	4,96*	2,66	22,1	23,2±1,2
0,5	4,74	3,15	25,3	

* Во всех опытах, кроме отмеченного*, на 1 г смолы бралось 50 мл раствора. В отмеченном взято 25 мл.

** Приведены средние квадратные погрешности $\sigma=\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}}$

вна 3%, составляет 10—12%, если пренебречь погрешностями в определении других величин. Емкость анионита была 2,5 г-экв./кг, так что количество поглощенных ионов $CdCl_3^-$ не превышало 4% емкости.

Как видно из табл. 2, средние коэффициенты распределения в указанных условиях остаются удовлетворительно постоянными, что хорошо соответствует теории.

Для сравнения были произведены опыты при концентрации хлористого калия 0,5 и 2,0 моль/л, показавшие изменение коэффициентов распределения.

Имея четыре опыта и пренебрегая изменением коэффициентов активности, можно найти четыре неизвестных величины — β_1', β_2', β_3' и K', входящие в уравнение (18). Однако, как видно из табл. 1, изменение ионной силы вызывает значительное изменение констант, особенно β_2' и β_3', а кроме того, в данном частном случае, близкие значения K_d приводят к очень сильному влиянию погрешности в их определении, что не позволяет воспользоваться этим методом.

Уравнение (18) можно упростить, приняв, что концентрацией ионов кадмия можно пренебречь и в растворе находятся только ионы $CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdCl_3^-$ с константами устойчивости

$$\alpha_1 = \frac{[CdCl_2]}{[CdCl^+]\,[Cl^-]} \text{ и } \alpha_2 = \frac{[CdCl_3^-]}{[CdCl^+]\,[Cl^-]^2}.$$

В этом случае

$$K_d = \frac{K^*[Cl^-]}{1 + \alpha_1[Cl^-] + \alpha_2[Cl^-]^2}, \tag{20}$$

где $\alpha_1 = \beta_2'/\beta_1'$ и $\alpha_2 = \beta_3'/\beta_1'$. Три произведенных опыта позволяют искать α_1, α_2 и K^*, но близкие значения K_d приводят к тому, что в уравнениях, которые получаются после исключения K^*, коэффициент, остающийся при α_1, меньше погрешности в его определении. Приняв в связи с этим, что этот коэффициент равен нулю и член, содержащий α_1, исключается из получающегося уравнения, можно найти $\alpha_2 = 1 \pm 0{,}25$, что хорошо соответствует результатам Вандерзее и Даусона.

Из уравнения (11), (12) и (18) имеем, что

$$\frac{K_d'}{K_d''} = \frac{\gamma_0'\gamma'^2}{\gamma_0''\gamma''^2}\,\frac{A_1}{A_2}, \tag{21}$$

где штрихи $'$ и $''$ указывают разные опыты (при разной ионной силе), а A_1 и A_2 — это члены $\dfrac{[Cl^-]^2}{1 + \beta_1'[Cl^-] + \beta_2'[Cl^-]^2 + \beta_3'[Cl^-]^3}$ для каждого опыта с константами, соответствующими его ионной силе.

Из работы Вандерзее и Даусона [16] следует, что при концентрации KCl, равной единице, $A_1 = 9 \cdot 10^{-3}$, а при концентрации, равной двум, $A_2 = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, $\dfrac{K_d'}{K_d''} = 2\,\dfrac{\gamma_0'\gamma'^2}{\gamma_0''\gamma''^2}$. Взяв значения K_d, найденные нами, получим, что $\dfrac{\gamma_0'\gamma'^2}{\gamma_0''\gamma''^2} = \dfrac{29}{23 \cdot 2} = 0{,}67$. Это является реальным, так как коэффициенты активности ионов хлора и кадмия убывают при увеличении ионной силы.

ВЫВОДЫ

Описан метод определения констант стойкости комплексных анионов при помощи анионов, если в растворе находится один комплексный анион и комплексные катионы и молекулы, основанный на применении к анионному обмену закона действующих масс. Показано, что распределение кадмия между анионитом и раствором хлористого калия при ионной силе, близкой к единице, соответствует выведенному уравнению, если воспользоваться приведенными в литературе константами стойкости комплексных ионов кадмия. Затруднением, по сравнению с примененными

той же цели катионитами, является сложность сохранения постоянной ной силы при изменении концентрации ионов, участвующих в комплексообразовании.

Поступила
25. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Kraus, G. E. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 9, 13, 1951.
2. K. A. Kraus, G. E. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 1457, 1460, 1953.
3. K. A. Kraus, G. E. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2900, 1951.
4. I. Leden, Svensk. Kemisk Tidskriff, **64**, 145, 1952.
5. E. H. Huffman, G. M. Idding, R. C. Lilly, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 4474, 1951.
6. Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИИЛ, Москва, 1952, гл. VI, стр. 8.
7. В. Бауман, Сборник статей «Ионный обмен», ИИЛ, Москва, 1951, стр. 49.
8. R. Kunin, R. J. Myers, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 2874, 1937.
9. R. Kunin, R. J. Myers, Journ. Phys. Chem., **51**, 1111, 1947.
10. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, № 163, серия хим. наук, вып. 12, 112, 1953.
11. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Н. Ф. Боситова, Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, № 163, 121, 1953.
12. I. Leden, Zs. physh. Chem., **188A**, 160, 1941.
13. E. L. King, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 419, 1949.
14. И. А. Коршунов, Н. И. Малютина, О. М. Балабанов, Журн. общ. химии, **21**, 620, 1951.
15. L. Erikson, Acta Chem. Scand., **7**, 1146, 1953.
16. C. E. Vanderzee, H. H. Dawson, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 5659, 1953.
17. Н. Ф. Ермоленко, А. И. Маккавеева, Журн. общ. химии, **22**, 1741, 1952.
18. P. M. Strochi, Gazz. Chim. Ital., **80**, 234, 1950.
19. А. М. Васильев, В. И. Проухина, Журн. анал. химии, **6**, 218, 1951.
20. S. Fronaeus, Acta Chem. Scand., **5**, 859, 1951.

КРЕКИНГ н-ОКТАНА НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Т. И. Андрианова

История каталитического крекинга свидетельствует, что практика далеко опередила теорию. Несмотря на то, что процесс каталитического крекинга является важнейшим техническим процессом, до сих пор еще недостаточно хорошо изучен механизм первичного акта взаимодействия крекируемых углеводородов с катализатором, а также механизм последующих вторичных реакций. Объясняется это чрезвычайной сложностью процесса — наличием большого числа одновременно протекающих параллельных и последовательных реакций.

В литературе имеется большое число работ, посвященных изучению различных реакций углеводородов на алюмосиликатах. Изложение всех этих работ не входит в нашу задачу. Мы упомянем только некоторые из них, имеющие самое непосредственное отношение к нашей теме — изучению вторичных реакций, протекающих при крекинге парафинового углеводорода на алюмосиликате. Наиболее ранние сведения о крекинге некоторых индивидуальных парафинов содержатся в работе [1]. Исследование каталитического крекинга индивидуальных углеводородов различных классов (в том числе парафинов от C_4 по C_{24}) на алюмосиликатных катализаторах было проведено в работе [2]. Однако изучение крекинга каждого углеводорода было проведено только при одном времени контакта и 2 — 3 температурах. Крекинг н-бутана на алюмосиликате и н-гептана и метилциклогексана изучался в работах [3] и [4].

В последнее время в нашей лаборатории стал применяться метод меченых атомов, позволяющий изучать механизм вторичных реакций крекинга углеводородов [5].

В данной работе изучался характер реакций, протекающих при крекинге н-октана на алюмосиликате при помощи кинетического метода и метода меченых атомов.

Крекинг н-октана проводился в поточной установке при атмосферном давлении. Для условного разделения первичных и вторичных реакций применялся метод Шнейдера [6] —отнесения числа молей продуктов на 100 молей разложенного углеводорода и экстраполяция к нулевому разложению. Характер вторичных реакций изучался также и радиохимическим методом путем введения в зону реакции радиоактивного компонента, являющегося продуктом первичного распада н-октана.

Для поставленной задачи представлялось целесообразным расширить диапазон изменения времени контакта углеводорода с катазалитором. Это достигалось, с одной стороны, изменением скорости подачи н-октана при постоянном слое катализатора и, с другой стороны, изменением слоя катализатора при постоянной скорости подачи н-октана. Эти оба приема не являются вполне идентичными, и когда нет надобности в очень сильном расширении диапазона времени контакта, следует применять только первый из них.

Для получения широкого диапазона скоростей в работе использовались оба метода, в результате чего время контакта изменялось в 30,6 раз. Крекинг н-октана проводился при 500°, при этой температуре, как было установлено специальными опытами, термический крекинг не играет существенной роли. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Опыты проводились при температуре 500°

н-октана	% превращения н-октана	Выход продуктов в молях на 100 молей разложенного н-октана												Колич. молей продуктов на 100 молей разлож. н-октана
				Фр. C_2		Фр. C_3		Фр. C_4		Фр. C_5		Кокс		
		H_2	CH_4	пред.	непр.	пред.	непр.	пред.	непр.	пред.	непр.	H_2	C	
4	3,5	10	27	10	15	(Определялось суммарно фр. C_3+фр. C_4 пред. 69; непр. 51)				57	8	13	32	247
5	7	12	45	34	16	28	28	44	3	39	5	14	69	254
	12,3	13	40	13	18	41	34	56	12	24	3	Не опр.	69	254
8	31	22	63	8	8	61	14	54	6	25	2	28	96	275
43	51,7	20	41	7	7	67	9	60	4	30	1	40	80	246
39	63,5	19	34	19	9	68	9	65	3	17	1	45	107	244

В табл. 1 выход продуктов крекинга н-октана выражен в молях на 100 лей разложенного н-октана.

Как видно из таблицы, с уменьшением объемной скорости и соответтенно с увеличением времени контакта содержание водорода в продук- крекинга увеличивалось; водород определялся сжиганием над кананой платиновой проволокой; вследствие малого абсолютного количе- а водорода в смеси точность анализа невелика.

Содержание метана сильно колебалось, но определенной тенденции осту или уменьшению не имелось; содержание фракции C_2 невелико; брос объясняется трудностью выделения небольшого объема фракции смеси углеводородов. Фракции C_3 и C_4 составляли значительную долю дуктов крекинга, причем с увеличением времени контакта увеличиь предельная и уменьшилась непредельная часть каждой фракции, же относится и к фракции C_5, что указывает на наличие вторичных акций гидрирования непредельных углеводородов на алюмосиликате. ким образом, по составу продуктов можно сделать предположение, что и крекинге н-октана возможен первичный разрыв всех связей C —C, нако преимущественно разрыв молекулы происходит ближе к середине, что указывает преобладание в продуктах осколков C_3 — C_5.

Таблица 2

Опыты проводились при 500°

бъемная скорость н-октана	Слой катализатора в см³	Продолжительность опыта в мин.	% превращения н-октана	Скорость реакции. Сумма продуктов мг / час 1 см³ катал.	Количество кокса мг / час 1 см³ катал.
2,24	50	74,5	3,5	56	3,34
0,76	100	42	7	37,6	2,84
0,50	100	60	12,3	40,3	—
0,08	100	90	31	20,8	2,00
0,042	200	90	51,7	16,9	1,55
0,039	200	90	63,6	18,2	2,19

В табл. 2 приведены некоторые другие данные этой серии опытов, позволяющие судить об изменении скорости реакции и степени закоксованности катализатора в зависимости от объемной скорости н-октана (и соответственно от времени контакта).

Как видно из табл. 2, с уменьшением объемной скорости (в 57 раз) скорость реакции, выраженная количеством продуктов реакции, полученных в час на единицу катализатора, уменьшалась примерно в три раза; при этом закоксованность катализатора, выраженная количеством кокса, полученным в час на единицу катализатора, не возрастала и, следовательно, не могла быть причиной указанного уменьшения скорости реакции; последнее, повидимому, может объясняться двумя другими возможными причинами: торможением продуктами реакции или влиянием диффузионных факторов.

Торможение скорости продуктами возможно потому, что концентрация их возрастала в 18 раз, если сравнивать первый и последний опыты. Однако не исключено также и влияние диффузии. В алюмосиликатах диаметр преобладающих пор составляет около 20—30 Å [7], и при крекинге высокомолекулярных углеводородов может создаваться затруднение для проникновения молекул в глубь пор.

Мы предполагаем, что работает не вся высокоразвитая поверхность алюмосиликата, а только наиболее доступная его поверхность. Катализатор, проработавший в течение часа и с виду сильно закоксованный (совершенно черный), после тщательного истирания в ступке становится почти белого цвета, а это означает, что кокс занимает какую-то небольшую часть поверхности пор.

Для выяснения влияния диффузионных факторов на скорость процесса в условиях проведения данной серии опытов было поставлено несколько дополнительных опытов, в которых изменялась линейная скорость потока, при сохранении одинаковой объемной скорости, количества катализатора и соответственно времени контакта, а также глубины превращения, что достигалось изменением диаметра сосуда.

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние линейной скорости потока на скорость крекинга н-октана при 500°; количество катализатора 40 см³

№ опытов	Время опыта в мин.	Диаметр сосуда в мм	Объемная скорость н-октана	Линейная скорость потока см/сек	Время контакта в сек.	% превращения н-октана	Скорость крекинга мг / час 1 см³ катал.
36	90	13,5	1,2	8,7	7,1	10,9	92,2
40	92	33	1,22	2,1	7,1	9,5	80,5
42	60	13,5	0,95	6,8	6,7	11,6	77,5
41	60	33	0,94	1,7	9,0	13,6	89,7
43	60	13,5	0,41	3,2	19,7	27,6	77,2
44	60	33	0,44	0,7	21,8	28,2	70,8

В табл. 3 в каждой паре сравниваемых опытов изменялся диаметр сосуда при сохранении примерно одинаковыми всех прочих условий. Это приводило к изменению линейной скорости потока. Для большего увеличения диапазона изменения линейной скорости проведены три пары опытов при различных объемных скоростях (так как в лабораторных условиях очень трудно сильно изменять диаметр сосуда), что дало изменение линейной скорости от 8,7 до 0,7 см/сек., т. е. в 12,5 раз.

Как видно из последнего столбца табл. 3, изменение линейной ско-
сти потока в указанных пределах не оказывает существенного влияния
скорость процесса; колебания в выражении скорости реакции не имеют
еделенной закономерности и, повидимому, объясняются ошибками
ыта. Таким образом, из этих данных следует, что при столь малых ли-
ных скоростях изменение их в указанном пределе не изменяет условий
ффузии и заметно не отражается на скорости процесса. Влияние диф-
зии может иметь место, повидимому, при значительно больших линей-
х скоростях*. Следовательно, наблюдаемое нами ранее в опытах,
дставленных в табл. 1, уменьшение скорости крекинга н-октана при
ньшении объемной скорости, повидимому, связано с торможением
дуктами реакции. Из рассмотрения данных по крекингу н-октана на
омосиликате можно сделать следующие выводы:

1. Основной реакцией при взаимодействии н-октана с алюмосили-
том, доступной кинетическому анализу, является разрыв связей C —C.

2. Как показывает состав и выход продуктов реакции, разрыв воз-
жен по всем связям C — C, однако в большей мере молекула н-октана
ется ближе к середине с образованием осколков C_3, C_4, C_5.

3. С изменением времени контакта и глубины превращения существенно
изменяется число молей продуктов, полученных на 100 молей разло-
нного н-октана. Это указывает на то, что преобладающими вторичными
акциями являются те, которые протекают без изменения числа молекул
этим реакциям можно отнести гидрирование непредельных углеводо-
дов, изомеризацию).

4. По кинетическим данным выявлены только некоторые вторичные
оцессы, а именно: гидрирование непредельных осколков молекул и
оричный крекинг более тяжелых осколков.

5. Установлено уменьшение скорости крекинга при уменьшении объем-
й скорости н-октана, что, повидимому, связано с наличием торможения
одуктами реакции.

Кинетическим методом удается выявить не все вторичные реакции,
отекающие после разрыва молекулы углеводорода на части и десорб-
и продуктов в объем. Существенную помощь в исследовании вторичных
акций оказывает применение метода меченых атомов. В этой работе был
именен этан, меченный C^{14}, являющийся одним из первичных продуктов
спада н-октана. Этан получался гидрированием ацетилена [8, 9]. Он
одился в зону реакции вместе с крекируемым н-октаном и радиохими-
ским анализом устанавливался характер его превращений на алюмо-
ликате. Для того чтобы сделать вторичные реакции этана более ощути-
ми, мы проводили опыт при малой объемной скорости н-октана — 0,11,
и достаточно большом времени контакта 37,4 сек. и при парциальном
влении этана, примерно в 10 раз превышающем то давление этана, ко-
рое образуется при крекинге одного н-октана. Для опыта было взято
миллимоля н-октана и 44,5 миллимоля этана с общей активностью
μCu и удельной — 1,93 μCu/м-моль.

Результаты опыта представлены в табл. 4. Как видно из таблицы,
оцент превращения н-октана составляет 50,6, а процент превращения
диоактивного этана — только 15,6.

Все продукты крекинга подвергались очистке от захвата радиоактив-
й примеси этана методом «экстракции», т. е. каждая фракция смешива-
сь с избытком нерадиоактивного этана и смесь подвергалась ректифи-
ции, при этом примесь радиоактивного этана удалялась из фракции
есте с нерадиоактивным этаном; операция очистки обычно повторялась
ажды, после чего, как показали холостые опыты, радиоактивная при-
сь удалялась полностью. Остающаяся после двукратной очистки

* Создать большой диапазон изменения линейной скорости в лабораторных ус-
вях очень трудно, не нарушая постоянства всех прочих условий.

Таблица 4

Температура 500°; время контакта 37,4 сек.; объемная скорость н-октана 0,11

% превращения н-октана	% превращения радиоактивн. этана	Выход продуктов в молях на 100 молей разложенного н-октана												Кол. молей продуктов на 100 молей разлож. н-октана
				Фр. C_2		Фр. C_3		Фр. C_4		Фр. C_5		Кокс		
		H_2	CH_4	пред.	непр.	пред.	непр.	пред.	непр.	пред.	непр.	H_2	C	
50,6	15,6	8,1	35,4	—	17	51,4	25,1	42,2	5,6	32,7	1,5	25,6	84,5	284

радиоактивность во фракции представляла собой истинную радиоактивность данной фракции и являлась следствием вторичных реакций радиоактивного этана, введенного в зону реакции в начале опыта.

Распределение радиоактивности по фракциям в этом опыте показано в табл. 5.

Таблица 5

Распределение радиоактивности в продуктах крекинга н-октана в присутствии этана, меченного C^{14}

Продукты крекинга н-октана	Радиоактивность до очистки в μCu	Радиоактивность после 2 очисток в μCu	% от суммарн. радиоактивности продуктов	Удельная радиактивность $\frac{\mu Cu}{м\text{-}моль}$	Образовалось из меченого этана в %
C_1	7,34	2,15	3,01	0,07	6,8
C_2 пред.	46,37	46,37	65.0	1,17	—
C_2 непр.	4,58	4,58	6,43	1,18	46,5
C_3 пред.	5,42	1,48	2,07	0,13	3,15
C_3 непр.		1,15	0,21	0,03	0,09
C_4 пред.	3,07	1,59	2,23	0,15	2,8
C_4 непр.		~0	~0	~0	~0
C_5 пред. непр.	1,33	0,86	1,21	0,11	1,68
$C_6+C_7+C_8$	2,84	0,33	0,46	0,01	0,14
Кокс	0,34	0,34	0,48	0,01*	1,53

* Удельная радиоактивность кокса рассчитана на миллимоль углерода.

Как видно, из табл. 5, наибольшей удельной радиоактивностью по сравнению с другими продуктами обладает этилен. Это указывает на то, что этилен образовался в значительной мере из радиоактивного этана. Процент превращения этана в этилен по радиоактивности соответствует 6,4, а общий процент превращения этана составляет 15,6.

По расчету равновесия реакции

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

превращение этана в этилен должно быть несколько меньше чем 6,4% при данной температуре (500°). Это расхождение может объясняться как ошибкой опыта, так и возможностью образования этилена из этана по

гому механизму. Из табл. 5 следует также, что доля участия радиоактив-о этана в образовании других продуктов крекинга невелика. Причем редельных углеводородах каждой фракции общая и удельная радиоак-ность больше, чем в непредельных. Наличие радиоактивности во кциях с числом углеродных атомов больше двух можно объяснить кциями синтеза, в которых участвует радиоактивный этан. В нашей оте совместно с другими авторами [5] по изучению крекинга н-гексана алюмосиликате в присутствии этана, меченного C^{14}, для объяснения азования радиоактивных предельных углеводородов мы предложили кцию деструктивного алкилирования этаном н-гексана и продуктов пада молекул н-гексана, например:

$$н\text{-}C_6H_{14} + C^{14}CH_6 \rightleftarrows C^{14}C_2H_8 + н\text{-}C_5H_{12}.$$

идимому, аналогичные реакции имеют место и при крекинге н-октана рисутствии этана, меченного C^{14}.

Как было показано в работе [10], обмен углеродом в углеводородах словиях крекинга на алюмосиликате практически не имеет места, по-му наличие радиоактивного углерода во фракциях C_3, C_4, C_5 нельзя ьяснить обменом.

В заключение следует отметить, что данная работа не претендует выяснение механизма крекинга углеводородов на алюмосиликате, к указывалось выше, эта задача очень сложна и не может быть решена небольшой экспериментальной работе, она имела целью изучение только которых частных реакций, сопутствующих крекингу н-октана на алюмо-ликате.

ВЫВОДЫ

1. Этан на алюмосиликате ведет себя как мало реакционноспособное щество.

2. Доля участия этана в образовании различных вторичных продуктов велика, т. е. большая часть их образуется за счет крекинга н-октана. илен же примерно наполовину образуется из этана, однако общее личество его в реакционной смеси невелико по сравнению с другими мпонентами.

3. Доля участия этана в образовании кокса соответствует только 1,5%.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Egloff, J. C. Morrel, C. L. Thomas, H. S. Bloch, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 3571, 1939.
2. B. S. Greensfelder a. H. H. Voge, Ind. Eng. Chem., 37, 514, 1945.
3. R. C. Hansford, Ind. Eng. Chem., 39, 849, 1947.
4. Б. Т. Абаева, Диссертация, ЦИАТИМ, М., 1949.
5. Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, ДАН, 86, 781, 1954.
6. V. Schneider a. Per K. Frolich, Ind. Eng. Chem., 23, 1405, 1931.
7. А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952.
8. Н. П. Кейер, Б. В. Клименок, Г. В. Исагулянц, ДАН, 85, 1029, 1952.
9. Л. Я. Марголис, Б. В. Клименок, О. А. Головина, ДАН, 86, 313, 1952.
10. Б. В. Клименок, Е. А. Андреев, О. В. Крылов, М. М. Сахаров, ДАН, 95, 101, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ С ИЗМЕНЕНИЕМ ЧИСЛА СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ, В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. II

Л. С. Палатник и А. И. Ландау

Целью настоящей работы является доказательство правила о сопри касающихся областях разделения [1] для всех возможных случаев $K - L$ переходов [1], а именно: 1) когда величины K и L принимают кажда все возможные значения в интервале от нуля до $n + 1$; 2) когда в ре зультате $K - L$ перехода исчезает некоторое количество α^- и возникае заново α^+ чистых компонентов *, исчезает β^- и возникает заново β^+ рас творов (твердых, жидких и газообразных фаз) или химических соединений.

Для решения поставленной задачи нам придется вновь рассмотре переход K-вариантной термодинамической системы в L-вариантну ($K - L$ переход). Здесь обе системы представляют собой одну и ту же термодинамическую систему с одним и тем же массовым составом, н лишь участвующую сперва в K-, а затем в L-вариантном процессе.

В излагаемой работе приняты следующие обозначения: M — масса всей системы; M_i, X_i — масса и концентрация i-го компонента во всей системе; m_j — масса j-й фвзы; m_{ij}, x_{ij}, μ_{ij} — масса, концентрация и химический потенциал i-го компонента в j-й фазе; P, T, V, S и E — давление, температура, объем, энтропия и внутренняя энергия системы; n — число компонентов в системе; математическое выражение типа $i = a_1, a_2, \ldots, a_\lambda \setminus b_1, b_2, \ldots, b_\xi$ означает, что индекс i пробегает все значения из ряда $a_1, a_2, \ldots, a_\lambda$ за исключением значений $b_1, b_2, \ldots, b_\xi$; математическое выражение типа: $\eta_i \subset \{a_1, a_2, \ldots, a_\lambda\}$, $i = 1, 2, \ldots, \xi$ означает, что величины $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_\xi$ выбираются произвольно из числа величин $a_1, a_2, \ldots, a_\lambda$. Величины, относящиеся к K-вариантной системе, будем обозначать одним штрихом, относящиеся к L-вариантной системе — двумя штрихами.

Пусть в K-вариантной системе (в K-вариантном процессе) участвует a растворов и выпали в чистом виде компоненты: 1-, 2-, ..., σ-, $\sigma + 1$-, ..., p-й. Массы чистых компонентов будем обозначать следующим образом: $m'_{s_1}, m'_{s_2}, \ldots, m'_{s_\sigma}, m'_{s_{\sigma+1}}, \ldots, m'_{s_p}$, где m'_{s_i} — масса i-го чистого компонента. Массы растворов K-вариантной системы обозначим следующим образом: $m'_1, \ldots, m'_\alpha$, где m'_j — масса, отвечающая j-му раствору. Соответственно индексации масс обозначаются и химические потенциалы. Химические потенциалы чистых компонентов: $\mu'_{s_1}, \mu'_{s_2}, \ldots, \mu'_{s_\sigma}, \mu'_{s_{\sigma+1}}, \ldots, \mu'_{s_p}$, где μ'_{s_i} — потенциал, отвечающий i-му чистому компоненту; химические потенциалы растворов: $\mu'_{11}, \mu'_{21}, \ldots,$ [illegible], $\mu'_{12}, \ldots$ и т. д., где μ'_{ij} — химический потенциал, отвечающий i-му компоненту в j-м растворе (каждое $\mu'_{ij} = \mu'_{ij}(P, T, x'_{1j}, \ldots, x'_{n-1, j})$).

Пусть в результате $K - L$ перехода в K-вариантной системе исчезли (растворились) $\sigma + 1$-, $\sigma + 2$-, ..., p-й чистый компоненты, но выпали

---

* Для краткости здесь и ниже под термином «чистый компонент» подразумевается фаза, которая состоит из одного чистого компонента.

в чистом виде $p+1$-, $p+2$-, ..., q-й компоненты, пусть исчезли $\Sigma+1$-, $\Sigma+2$-, ..., a-й растворы, и в то же время возникло заново $b-\Sigma$ новых растворов. Тогда K-вариантная система в результате $K-L$ перехода перейдет в L-вариантную систему, в которой участвует b растворов и выпали в чистом виде 1-, 2-, ..., σ-, $p+1$-, ..., q-й компоненты. Растворы с номерами 1, 2, ..., Σ принадлежат как K-, так и L-вариантной системе, остальные растворы L-вариантной системы отличаются от растворов K-вариантной системы. Массы и химические потенциалы чистых компонентов L-вариантной системы будем обозначать следующим образом: $m''_{s_1}, m''_{s_2}, \ldots, m''_{s_\sigma}, m''_{s_{p+1}}, \ldots, m''_{s_q}$ и $\mu''_{s_1}, \mu''_{s_2}, \ldots, \mu''_{s_\sigma}, \mu''_{s_{p+1}}, \ldots, \mu''_{s_q}$, где m''_{s_i}-я масса и μ''_{s_i}-й химический потенциал отвечают i-му чистому компоненту. Массы растворов обозначим: $m''_1, m''_2, \ldots, m''_b$, где m''_j-я масса отвечает j-му раствору. Химические потенциалы растворов L-вариантной системы обозначим: $\mu''_{11}, \mu''_{21}, \ldots, \mu''_{n1}, \mu''_{12}, \mu''_{22}, \ldots$ и т. д., где μ''_{ij}-й химический потенциал отвечает i-му компоненту в j-м растворе (каждое $\mu''_{ij} = \mu''_{ij}(P, T, x''_{1j}, \ldots, x''_{n-1,j})$).

ВЫВОД ОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ

Составим и запишем матрицу концентраций K-вариантной системы:

$$
\left\|\begin{array}{cccccccccccc|c}
1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x'_{11} & \ldots & x'_{1\Sigma} & x'_{1,\Sigma+1} & \ldots & x'_{1a} & X_1 \\
0 & 1 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x'_{21} & \ldots & x'_{2\Sigma} & x'_{2,\Sigma+1} & \ldots & x'_{2a} & X_2 \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 1 & 0 & \ldots & 0 & x'_{\sigma 1} & \ldots & x'_{\sigma\Sigma} & x'_{\sigma,\Sigma+1} & \ldots & x'_{\sigma a} & X_\sigma \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & \ldots & 0 & x'_{\sigma+1,1} & \ldots & x'_{\sigma+1,\Sigma} & x'_{\sigma+1,\Sigma+1} & \ldots & x'_{\sigma+1,a} & X_{\sigma+1} \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 1 & x'_{p1} & \ldots & x'_{p\Sigma} & x'_{p,\Sigma+1} & \ldots & x'_{pa} & X_p \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x'_{p+1,1} & \ldots & x'_{p+1,\Sigma} & x'_{p+1,\Sigma+1} & \ldots & x'_{p+1,a} & X_{p+1} \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x'_{n1} & \ldots & x'_{n\Sigma} & x'_{n,\Sigma+1} & \ldots & x'_{na} & X_n
\end{array}\right\|. \quad \text{(I)}
$$

Матрица концентраций L-вариантной системы будет иметь, соответственно, следующий вид:

$$
\left\|\begin{array}{cccccccccccc|c}
1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{11} & \ldots & x''_{1\Sigma} & x''_{1,\Sigma+1} & \ldots & x''_{1b} & X_1 \\
0 & 1 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{21} & \ldots & x''_{2\Sigma} & x''_{2,\Sigma+1} & \ldots & x''_{2b} & X_2 \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 1 & 0 & \ldots & 0 & x''_{\sigma 1} & \ldots & x''_{\sigma\Sigma} & x''_{\sigma,\Sigma+1} & \ldots & x''_{\sigma b} & X_\sigma \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{\sigma+1,1} & \ldots & x''_{\sigma+1,\Sigma} & x''_{\sigma+1,\Sigma+1} & \ldots & x''_{\sigma+1,b} & X_{\sigma+1} \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{p1} & \ldots & x''_{p\Sigma} & x''_{p,\Sigma+1} & \ldots & x''_{p,b} & X_p \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & \ldots & 0 & x''_{p+1,1} & \ldots & x''_{p+1,\Sigma} & x''_{p+1,\Sigma+1} & \ldots & x''_{p+1,b} & X_{p+1} \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 1 & x''_{q1} & \ldots & x''_{q\Sigma} & x''_{q,\Sigma+1} & \ldots & x''_{qb} & X_q \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{q+1,1} & \ldots & x''_{q+1,\Sigma} & x''_{q+1,\Sigma+1} & \ldots & x''_{q+1,b} & X_{q+1} \\
\cdots & & & & & & & & & & & & & \cdots \\
0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \ldots & 0 & x''_{n1} & \ldots & x''_{n\Sigma} & x''_{n,\Sigma+1} & \ldots & x''_{nb} & X_n
\end{array}\right\|. \quad \text{(II)}
$$

Положим, не нарушая общности, полную массу M гетерогенной системы равной единице ($M = 1$). Используя обобщенный метод «центра тяжести» [2, 3], мы можем выразить массы K-вариантной системы следующим образом:

$$m'_j = \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} - \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)}, \qquad j = \varkappa', \varkappa' + 1, \ldots, a, \quad (1)$$

где

$$\varkappa' = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad K \geqslant 2, \\ 2 & \text{при} \quad K = 1, \\ 3 & \text{при} \quad K = 0. \end{cases} \quad (2)$$

$$\Delta'_L = \begin{vmatrix} x'_{\eta_1 \varkappa'}, & \ldots\ldots & x'_{\eta_1 a} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, \varkappa'} & \ldots\ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, a} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (3)$$

при $\eta'_i \subset \{p+1, \ldots, q, q+1, \ldots, n\}$; $i = 1, 2, \ldots, a - \varkappa' + 1$;

$$\Delta'_j = \begin{vmatrix} x'_{\eta_1 \varkappa'}, & \ldots & x'_{\eta_1, j-1} & X_{\eta_1}, & x'_{\eta_1, j+1} & \ldots & x'_{\eta_1 a} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, \varkappa'} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j-1} & X_{\eta_{a-\varkappa'+1}}, & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j+1} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, a} \end{vmatrix}, \quad (4)$$

$$\pi'^{(1)} \Delta'^{(1)}_j =$$

$$= \begin{vmatrix} x'_{\eta_1 \varkappa'}, & \ldots & x'_{\eta_1, j-1} & x'_{\eta_1 1} & x'_{\eta_1, j+1} & \ldots & x'_{\eta_1 a} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, \varkappa'} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j-1} & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, 1} & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j+1} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, a} \end{vmatrix}, \quad (5)$$

$$\pi'^{(2)} \Delta'^{(2)}_j =$$

$$= \begin{vmatrix} x'_{\eta_1 \varkappa'}, & \ldots & x'_{\eta_1, j-1} & x'_{\eta_1 2} & x'_{\eta_1, j+1} & \ldots & x'_{\eta_1 a} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, \varkappa'} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j-1} & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, 2} & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, j+1} & \ldots & x'_{\eta_{a-\varkappa'+1}, a} \end{vmatrix}, \quad (6)$$

$$\pi'^{(1)} = \begin{cases} \delta'^{(1)} & \text{при} \quad j = 2, 3, \ldots, a, \\ 1 & \text{при} \quad j = 1; \end{cases} \quad (6а)$$

$$\pi'^{(2)} = \begin{cases} \delta'^{(2)} & \text{при} \quad j = 3, 4, \ldots, a, \\ 1 & \text{при} \quad j = 1, 2; \end{cases} \quad (6б)$$

$$\delta'^{(1)} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad k = 0, 1, \\ 0 & \text{при} \quad k \geqslant 2 \end{cases} \quad (7)$$

и

$$\delta'^{(2)} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad k = 0, \\ 0 & \text{при} \quad k \geqslant 1 \end{cases} \quad (8)$$

аконец,

$$m'_{s_i} = X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} + m'_1\delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} +$$

$$+ m'_2\delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x'_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x'_{i2} \qquad (9)$$

$$i = 1,\ 2,\ \ldots,\ p.$$

Іегко видеть, что

$$\delta'^{(1)}\Delta'^{(1)}_1 \equiv 0 \qquad (10)$$

$$\delta'^{(2)}\Delta'^{(2)}_1 \equiv \delta'^{(2)}\Delta'^{(2)}_2 \equiv 0. \qquad (11)$$

Аналогичным образом запишем массы фаз L-вариантной системы

$$m''_j = \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} - \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m''_1\delta''^{(1)} - \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m''_2\delta''^{(2)}, \qquad (12)$$

$$j = \varkappa'',\quad \varkappa'' + 1,\ \ldots,\ b;$$

$$m''_{s_i} = X_i - \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{ij} + m''_1\delta''^{(1)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} +$$

$$+ m''_2\delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} - \delta''^{(1)} m''_1 x''_{i1} - \delta''^{(2)} m''_2 x''_{i2}, \qquad (13)$$

$$i = 1,\ 2,\ \ldots,\ \sigma,\ p+1,\ \ldots,\ q,$$

$$\varkappa'' = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad L \geqslant 2, \\ 2 & \text{при} \quad L = 1, \\ 3 & \text{при} \quad L = 0; \end{cases} \qquad (14)$$

$$\delta''^{(1)} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad L = 0,\ 1; \\ 0 & \text{при} \quad L \geqslant 2 \end{cases} \qquad (15)$$

$$\delta''^{(2)} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad L = 0, \\ 0 & \text{при} \quad L \geqslant 1; \end{cases} \qquad (16)$$

$$\Delta''_L = \begin{vmatrix} x''_{\eta''_1\varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1},\varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1},b} \end{vmatrix} \neq 0 \qquad (17)$$

$\eta_i \subset \{\sigma+1,\ \ldots,\ p,\ q+1,\ \ldots,\ n\};\ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ b - \varkappa'' + 1,$

$$= \begin{vmatrix} x''_{\eta''_1\varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_1, j-1} & X_{\eta''_1} & x''_{\eta''_1, j+1} & \ldots & x''_{\eta''_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1},\varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j-1} & X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}} & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j+1} & \ldots & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, b} \end{vmatrix}, \qquad (18)$$

$$\pi''^{(1)}\Delta_j''^{(1)} =$$

$$= \begin{vmatrix} x''_{\eta_1 \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta_1, j-1} & x''_{\eta_1 1} & x''_{\eta_1, j+1} & \ldots & x''_{\eta_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, j-1} & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, 1} & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, j+1} & \ldots & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, b} \end{vmatrix}, \quad (19)$$

$$\pi''^{(2)}\Delta_j''^{(2)} =$$

$$= \begin{vmatrix} x''_{\eta_1 \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta_1, j-1} & x''_{\eta_1 2} & x''_{\eta_1, j+1} & \ldots & x''_{\eta_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, j-1} & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, 2} & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, j+1} & \ldots & x''_{\eta_{b-\varkappa''+1}, b} \end{vmatrix}, \quad (20)$$

$$\pi''^{(1)} = \begin{cases} \delta''^{(1)} & \text{при} \quad j = 2, 3, \ldots, b; \\ 1 & \text{при} \quad j = 1; \end{cases} \quad (20а)$$

$$\pi''^{(2)} = \begin{cases} \delta''^{(2)} & \text{при} \quad j = 3, 4, \ldots, b; \\ 1 & \text{при} \quad j = 1, 2. \end{cases} \quad (20б)$$

Легко видеть, что

$$\delta''^{(1)}\Delta_1''^{(1)} \equiv 0 \quad (21)$$

и

$$\delta''^{(2)}\Delta_1''^{(2)} \equiv \delta''^{(2)}\Delta_2''^{(2)} \equiv 0. \quad (22)$$

В момент $K - L$ перехода будут, очевидно, выполняться следующие равенства концентраций:

$$x'_{ij} = x''_{ij} = x_{ij},$$
$$i = 1, 2, \ldots, n; \; j = 1, 2, \ldots, \Sigma, \quad (23)$$

и следующие равенства масс фаз:

$$m'_j = m''_j; \; j = 1, 2, \ldots, \Sigma; \quad (24)$$

$$m'_j = 0; \quad j = \Sigma + 1, \ldots, a; \quad (25)$$

$$m''_j = 0; \quad j = \Sigma + 1, \ldots, b; \quad (26)$$

$$m'_{s_i} = m''_{s_i}; \; i = 1, 2, \ldots, \sigma; \quad (27)$$

$$m'_{s_i} = 0; \quad i = \sigma + 1, \ldots, p; \quad (28)$$

$$m''_{s_i} = 0; \quad i = p + 1, \ldots, q. \quad (29)$$

Подставляя в выражения (24)—(29) формулы (1)—(22), получим

$$(1 - \delta'^{(1)})\left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - \frac{\Delta_1'^{(1)}}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta_1'^{(2)}}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)}\right) + \delta'^{(1)} m'_1 =$$

$$= (1 - \delta''^{(1)})\left(\frac{\Delta''_1}{\Delta''_L} - \frac{\Delta_1''^{(1)}}{\Delta''_L} m''_1 \delta''^{(1)} - \frac{\Delta_1''^{(2)}}{\Delta''_L} m''_2 \delta''^{(2)}\right) + \delta''^{(1)} m''_1; \quad (30)$$

$$(1 - \delta'^{(2)})\left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L} - \frac{\Delta_2'^{(1)}}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta_2'^{(2)}}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)}\right) + \delta'^{(2)} m'_2 =$$

$$= (1 - \delta''^{(2)})\left(\frac{\Delta''_2}{\Delta''_L} - \frac{\Delta_2''^{(1)}}{\Delta''_L} m''_1 \delta''^{(1)} - \frac{\Delta_2''^{(2)}}{\Delta''_L} m''_2 \delta''^{(2)}\right) + \delta''^{(2)} m''_2; \quad (31)$$

$$\frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} - \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)} =$$

$$= \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} - \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m''_1 \delta''^{(1)} - \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m''_2 \delta''^{(2)}, \quad j = 3, 4, \ldots, \Sigma; \tag{32}$$

$$\frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} - \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)} = 0, \quad j = \Sigma + 1, \ldots, a; \tag{33}$$

$$\frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} - \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m''_1 \delta''^{(1)} - \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m''_2 \delta''^{(2)} = 0, \quad j = \Sigma + 1, \ldots, b; \tag{34}$$

$$X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} + m'_1 \delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} +$$

$$+ m'_2 \delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x'_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x'_{i2} =$$

$$= X_i - \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{ij} + m''_1 \delta''^{(1)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} + m''_2 \delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} -$$

$$- \delta''^{(1)} m''_1 x''_{i1} - \delta''^{(2)} m''_2 x''_{i2}; \quad i = 1, 2, \ldots, \sigma; \tag{35}$$

$$X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} + m'_1 \delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} +$$

$$+ m'_2 \delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x'_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x'_{i2} = 0; \quad i = \sigma + 1, \ldots, p; \tag{36}$$

$$X_i - \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{ij} + m''_1 \delta''^{(1)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} +$$

$$+ m''_2 \delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} - \delta''^{(1)} m''_1 x''_{i1} - \delta''^{(2)} m''_2 x''_{i2} = 0; \quad i = p + 1, \ldots, q. \tag{37}$$

Для дальнейшего заметим, что имеют место следующие соотношения:

$$\varkappa' = 1 + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)} \tag{38}$$

$$\varkappa'' = 1 + \delta''^{(1)} + \delta''^{(2)}. \tag{39}$$

Фиксируем какое-нибудь i, взятое в интервале от 1 до n. Умножим отношения (30)—(32) на соответствующие величины x_{ij} ($j = 1, 2, \ldots, \Sigma$), отношения (33) на соответствующие величины x'_{ij} ($j = \Sigma + 1, \ldots, a$), отношения (34) на соответствующие величины x''_{ij} ($j = \Sigma + 1, \ldots, b$) и просуммируем полученные выражения. Тогда, учитывая (23), (38) и (39), без труда получим

$$X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{ij} + m'_1 \delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} +$$

$$+ m'_2 \delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x'_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x'_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x'_{i2} =$$

$$= X_i - \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{ij} + \delta''^{(1)} m''_1 \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} +$$

$$+ m'' \delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x''_{ij} - \delta''^{(1)} m''_1 x''_{i1} - \delta''^{(2)} m''_2 x''_{i2}, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{40}$$

Отсюда, в частности, следует, что соотношения (35) выполняются тождественно, коль скоро выполняются соотношения (30)—(34).

Составим теперь полные системы термодинамических уравнений [4] для K- и L-вариантной системы.

Для K-вариантной системы полная система термодинамических уравнений будет иметь следующий вид:

$$\begin{array}{llll}
\mu'_{s_1} = & \mu'_{11} & = \ldots = \mu'_{1a}, & \\
\ldots\ldots & & & \\
\mu'_{s_\sigma} = & \mu'_{\sigma 1} & = \ldots = \mu'_{\sigma a}, & \\
\mu'_{s_{\sigma+1}} = & \mu'_{\sigma+1,\,1} & = \ldots = \mu'_{\sigma+1,\,a}, & \\
\ldots\ldots & & & \quad (41)\\
\mu'_{s_p} = & \mu'_{p1} & = \ldots = \mu'_{pa}, & \\
 & \mu'_{p+1,\,1} & = \ldots = \mu'_{p+1,\,a}, & \\
 & \ldots\ldots & & \\
 & \mu'_{n1} & = \ldots = \mu'_{na}; &
\end{array}$$

$$X_\eta - \sum_{j=1}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{\eta j} = 0, \qquad (42)$$

$$\eta = p+1, \ldots, q,\ q+1, \ldots, n \diagdown \eta'_1,\ \eta'_2, \ldots, \eta'_{a-\varkappa'+1},$$

$$x'_{1j} + x'_{2j} + \ldots + x'_{nj} = 1;\ j = 1,\ 2, \ldots, a. \qquad (43)$$

Соответственно для L-вариантной системы:

$$\begin{array}{llll}
\mu''_{s_1} = & \mu''_{11} & = \ldots = \mu''_{1b}, & \\
\ldots\ldots & & & \\
\mu''_{s_\sigma} = & \mu''_{\sigma 1} & = \ldots = \mu''_{\sigma b}, & \\
 & \mu''_{\sigma+1,\,1} & = \ldots = \mu''_{\sigma+1,\,b}, & \\
 & \ldots\ldots & & \\
 & \mu''_{p1} & = \ldots = \mu''_{pb}, & \quad (44)\\
\mu''_{s_{p+1}} = & \mu''_{p+1,1} & = \ldots = \mu''_{p+1,\,b} & \\
\ldots\ldots & & & \\
\mu''_{s_q} = & \mu''_{q1} & = \ldots = \mu''_{qb}, & \\
 & \mu''_{q+1,1} & = \ldots = \mu''_{q+1,\,b}, & \\
 & \ldots\ldots & & \\
 & \mu''_{n1} & = \ldots = \mu''_{nb}. &
\end{array}$$

$$X_\eta - \sum_{j=1}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{\eta j} = 0, \qquad (45)$$

$$\eta = \sigma+1, \ldots, p,\ q+1, \ldots, n \diagdown \eta''_1,\ \eta''_2, \ldots, \eta''_{b-\varkappa''+1},$$

$$x''_{1j} + x''_{2j} + \ldots + x''_{nj} = 1;\ j = 1,\ 2, \ldots, b. \qquad (46)$$

Заметим, что в формулах (42) и (45) нижним пределом в суммах можно брать соответственно величины $\varkappa'$ и $\varkappa''$ вместо единицы. В данном случае это не существенно, ибо при $K = 0{,}1$ система (42) исчезает, а при $L = 0{,}1$ исчезает система (45), так как в первом случае мы не можем найти η, удовлетворяющее условию: $\eta = p+1, \ldots, q,\quad q+1, \ldots, n \diagdown \eta'_1,\ \eta'_2, \ldots$ $\ldots, \eta'_{a-\varkappa'+1}$, а во втором случае мы не можем найти η, удовлетворяющее условию: $\eta = \sigma+1, \ldots, p,\ q+1, \ldots, n \diagdown \eta''_1,\ \eta''_2, \ldots, \eta''_{b-\varkappa''+1}$. На этом же основании мы можем дополнить соотношения (42) и (45) еще несколькими членами с тем, чтобы они приобрели вид, подобный виду соотношений

и (37). Соотношения (42) и (45) будут соответственно представлены аком виде:

$$\lambda_\eta - \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x'_{\eta j} + m'_1\delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x'_{\eta j} +$$

$$+ m'_2\delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{a} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x'_{\eta j} - \delta'^{(1)} m'_1 x'_{\eta 1} - \delta'^{(2)} m'_2 x'_{\eta 2} = 0, \tag{47}$$

$$\eta = p+1, \ldots, q, \; q+1, \ldots, n \diagdown \eta'_1, \; \eta'_2, \ldots, \eta'_{a-\varkappa'+1};$$

$$X_\eta - \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} x''_{\eta j} + m''_1\delta''^{(1)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x''_{\eta j} +$$

$$+ m''_2\delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{b} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x''_{\eta j} - \delta''^{(1)} m''_1 x''_{\eta 1} - \delta''^{(2)} m''_2 x''_{\eta 2} = 0, \tag{48}$$

$$\eta = \sigma+1, \ldots, p, \; q+1, \ldots, n \diagdown \eta''_1, \; \eta''_2, \ldots, \eta''_{b-\varkappa''+1}.$$

соотношений (47) и (48) выберем, например, соотношения (47). Учиывая, что при $\eta = \eta'_1, \eta'_2, \ldots, \eta'_{a-\varkappa'+1}$ соотношения (47) обращаются ождества, учитывая также соотношения (23), (33) и (36), мы можем дставить соотношения (47) в таком виде:

$$X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x_{ij} + m'_1\delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x_{ij} +$$

$$+ m'_2\delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x_{i2} = 0, \tag{49}$$

$$i = \sigma+1, \ldots, n.$$

ишем более подробно выражение для величины Δ''_j / Δ''_L при $j > \Sigma$, тывая (23),

$$= \frac{1}{\Delta''_L} \times \begin{vmatrix} x_{\eta''_1 \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_1, j-1} & X_{\eta''_1} & x''_{\eta''_1, j+1} & \ldots & x''_{\eta''_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, \varkappa''} & \ldots & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j-1} & X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}} & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j+1} & \ldots & x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, b} \end{vmatrix} \tag{50}$$

Подставляя в (50) выражения для величин $X_{\eta''_1}, X_{\eta''_2}, \ldots X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}}$, тые из (49), легко получить, учитывая (19) и (20):

$$\frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} = \delta''^{(1)}(1-\delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} +$$

$$+ \delta''^{(2)}(1-\delta'^{(2)}) \left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_2}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_2}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} +$$

$$+ \delta''^{(1)} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m'_1\delta'^{(1)} + \delta''^{(2)} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m'_2\delta'^{(2)}, \tag{51}$$

$$j = \Sigma+1, \ldots, b.$$

Аналогично, записывая величину Δ''_j / Δ''_L при $j = 3, 4, \ldots, \Sigma$ в ви[де]

$$\frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} = \frac{1}{\Delta''_L} \times \begin{vmatrix} x_{\eta''_1 \varkappa''} & x_{\eta''_1, j-1} & X_{\eta''_1} & x_{\eta''_1, j+1} & x''_{\eta''_1 b} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, \varkappa''} \ldots & x_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j-1} & X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}} & x_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, j+1} & \ldots x''_{\eta''_{b-\varkappa''+1}, b} \end{vmatrix} \quad (51a)$$

и подставляя в (51a) выражения для величин $X_{\eta''_1}, X_{\eta''_2}, \ldots, X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}}$, взятые из (49), получим, учитывая (19) и (20),

$$\frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} = \delta''^{(1)}(1 - \delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} +$$
$$+ \delta''^{(2)}(1 - \delta'^{(2)}) \left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_2}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_2}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} +$$
$$+ \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} + \delta''^{(1)} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m'_1\delta'^{(1)} + \delta''^{(2)} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m'_2\delta'^{(2)};$$
$$j = 3, 4, \ldots, \Sigma. \quad (52)$$

Подставляя (51) и (52) в (32) и (34), получим

$$\delta''^{(1)}(1 - \delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} +$$
$$+ \delta''^{(2)}(1 - \delta'^{(2)}) \left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_2}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_2}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta'_L} + \delta''^{(1)} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m'_1\delta'^{(1)} +$$
$$+ \delta''^{(2)} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m_2\delta'^{(2)} = \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m''_1\delta''^{(1)} + \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m''_2\delta''^{(2)}; \quad j = 3, 4, \ldots, b. \quad (53)$$

Проделав аналогичную подстановку выражений для величин $X_{\eta''_1}, X_{\eta''_2}, \ldots, X_{\eta''_{b-\varkappa''+1}}$ в выражения для величин Δ''_1 / Δ''_L и Δ''_2 / Δ''_L, получим соответственно

$$\frac{\Delta''_1}{\Delta''_L} = (1 - \delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) + \delta'^{(1)} m_1 \quad (54)$$

и

$$\frac{\Delta''_2}{\Delta''_L} = \delta''^{(1)}(1 - \delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) \frac{\Delta''^{(1)}_2}{\Delta''_L} + \delta''^{(1)} \frac{\Delta''^{(1)}_2}{\Delta''_L} \delta'^{(1)} m'_1 +$$
$$+ \delta'^{(2)} m_2 + (1 - \delta'^{(2)}) \left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_2}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_2}{\Delta'_L}\right). \quad (55)$$

Подставляя (54) в (30) и учитывая (21) и (22), получим

$$\delta''^{(1)}(1 - \delta'^{(1)}) \left(\frac{\Delta'_1}{\Delta'_L} - m'_1\delta'^{(1)} \frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L} - m'_2\delta'^{(2)} \frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right) + \delta''^{(1)} m'_1\delta'^{(1)} = m''_1\delta''^{(1)}. \quad (56)$$

ставляя (55) в (31) и учитывая (22) и (56), получим

$$(1-\delta'^{(2)})\left(\frac{\Delta'_2}{\Delta'_L}-m'_1\delta'^{(1)}\frac{\Delta'^{(1)}_1}{\Delta'_L}-m'_2\delta'^{(2)}\frac{\Delta'^{(2)}_1}{\Delta'_L}\right)+\delta''^{(2)}m'_2\delta'^{(2)}=m''_2\delta''^{(2)}\,. \qquad (57)$$

ко видеть, что уравнения (53) являются прямым следствием уравне- (56) и (57). Таким образом, уравнения (53), а также уравнения (32), , (40), (37), (48) и (45) тождественно выполняются, коль скоро выняются уравнения (33), (36), (42), (56) и (57) или, что то же, внения (33), (49), (56) и (57). Найденные таким образом из всех растренных выше уравнений независимые между собой и нетождествен- соотношения мы можем выписать в одну систему уравнений, кото- назовем основной системой уравнений для данного $K-L$ перехода. ако предварительно сделаем три замечания. Во-первых, уравнения и (57) мы можем в основной системе уравнений не писать, так как или исчезают вообще при $\delta''^{(1)}=0$ и $\delta''^{(2)}=0$, или же добавляют сновную систему уравнений лишние неизвестные: m''_1 и m''_2, не накладая, таким образом, на концентрации системы никаких дополнитель- условий. Таким образом, мы можем ограничиться уравнениями (33), и (42), или, что то же уравнениями (33) и (49), отбросив дварительно из (49) тождественные соотношения (при $i=\eta'_1, \eta'_2, \ldots,$, $\eta'_{a-\varkappa'+1}$). Во-вторых, выбрав за основу дальнейшего рассмотрения тношения (48) вместо соотношений (47), как нами было сделано выше, могли бы аналогичным вышеизложенному образом показать, что тношения (32), (33), (40), (35), (42) и (47) выполняются тождественно, ь скоро имеют место соотношения (34), (37) и (45). Ввиду последнего тоятельства основную систему уравнений $K-L$ перехода можно составь в двух вариантах. Наконец, в-третьих, из условия квазистатично- процессов в рассматриваемой нами гетерогенной системе следует, в момент $K-L$ перехода:

$$\mu'_{s_i}\equiv\mu''_{s_i}\equiv\mu_{s_i};\ i=1,2,\ldots,\sigma, \qquad (58)$$

$$\mu'_{ij}(P,T,x_{1j},\ldots,x_{n-1,j})\equiv\mu''_{ij}(P,T,x_{1j},\ldots,x_{n-1,j})\equiv\mu_{ij}, \qquad (59)$$
$$i=1,2,\ldots,n;\ j=1,2,\ldots,\Sigma.$$

тношения (58) и (59) надо учесть при включении соотношений (41) 44) в основную систему уравнений $K-L$ перехода.

Найденные таким образом оба варианта основной системы уравнений ут иметь следующий вид:

$$\begin{array}{l}
=\mu_{11}=\ldots=\mu_{1\Sigma}=\mu'_{1,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{1a}=\mu''_{1,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{1b},\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
=\mu_{\sigma 1}=\ldots=\mu_{\sigma\Sigma}=\mu'_{\sigma,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{\sigma a}=\mu''_{\sigma,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{\sigma b},\\
=\mu_{\sigma+1,1}=\ldots=\mu_{\sigma+1,\Sigma}=\mu'_{\sigma+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{\sigma+1,a}=\mu''_{\sigma+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{\sigma+1,b},\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
=\mu_{p1}=\ldots=\mu_{p\Sigma}=\mu'_{p,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{pa}=\mu''_{p,}\ \ =\ldots=\mu''_{pb},\\
=\mu_{p+1,1}=\ldots=\mu_{p+1,\Sigma}=\mu'_{p+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{p+1,a}=\mu''_{p+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{p+1,b},\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
=\mu_{q1}=\ldots=\mu_{q\Sigma}=\mu'_{q,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{qa}=\mu''_{q,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{qb},\\
\mu_{q+1,1}=\ldots=\mu_{q+1,\Sigma}=\mu'_{q+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{q+1,a}=\mu''_{q+1,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{q+1,b},\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\mu_{na}=\ldots=\mu_{n\Sigma}=\mu'_{n,\Sigma+1}=\ldots=\mu'_{na}=\mu''_{n,\Sigma+1}=\ldots=\mu''_{nb};
\end{array} \qquad (60)$$

$$\left.\begin{aligned}
&X_i - \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} x_{ij} + m'_1 \delta'^{(1)} \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} x_{ij} + \\
&+ m'_2 \delta'^{(2)} \sum_{j=\varkappa'}^{\Sigma} \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} x_{ij} - \delta'^{(1)} m'_1 x_{i1} - \delta'^{(2)} m'_2 x_{i2} = 0, \\
&i = \sigma + 1, \ldots, n \diagdown \eta'_1, \eta'_2, \ldots, \eta'_{a-\varkappa'+1}; \\
&\frac{\Delta'_j}{\Delta'_L} - \frac{\Delta'^{(1)}_j}{\Delta'_L} m'_1 \delta'^{(1)} - \frac{\Delta'^{(2)}_j}{\Delta'_L} m'_2 \delta'^{(2)} = 0, \\
&j = \Sigma + 1, \ldots, a;
\end{aligned}\right\} \tag{61$_{\text{I}}$}$$

$$\left.\begin{aligned}
&X_i - \sum_{j=\varkappa''}^{\Sigma} \frac{\Delta''_j}{\Delta''_j} x_{ij} + m''_1 \delta''^{(1)} \sum_{j=\varkappa''}^{\Sigma} \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} x_{ij} + \\
&+ m''_2 \delta''^{(2)} \sum_{j=\varkappa''}^{\Sigma} \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} x_{ij} - \delta''^{(1)} m''_1 x_{i1} - \delta''^{(2)} m''_2 x_{i2} = 0, \\
&i = \sigma + 1, \ldots, n \diagdown \eta''_1, \eta''_2, \ldots, \eta''_{b-\varkappa''+1}, \\
&\frac{\Delta''_j}{\Delta''_L} - \frac{\Delta''^{(1)}_j}{\Delta''_L} m''_1 \delta''^{(1)} - \frac{\Delta''^{(2)}_j}{\Delta''_L} m''_2 \delta''^{(2)} = 0, \\
&j = \Sigma + 1, \ldots, b;
\end{aligned}\right\} \tag{61$_{\text{II}}$}$$

$$x_{1j} + x_{2j} + \ldots + x_{nj} = 1; \quad j = 1, 2, \ldots, \Sigma, \tag{62}$$

$$x'_{1j} + x'_{2j} + \ldots + x'_{nj} = 1; \quad j = \Sigma + 1, \ldots, a, \tag{63}$$

$$x''_{1j} + x''_{2j} + \ldots + x''_{nj} = 1; \quad j = \Sigma + 1, \ldots, b. \tag{64}$$

Первый вариант основной системы уравнений $K-L$ перехода включает в себя соотношения (60), (61_{I}), (62), (63) и (64); второй вариант включает в себя соотношения (60), (61_{II}), (62), (63) и (64).

Произведем подсчет числа неизвестных N и числа уравнений Y для первого варианта основной системы уравнений (совершенно те же результаты даст аналогичный подсчет для второго варианта основной системы уравнений), считая величины X_i заданными заранее. В этом случае неизвестными величинами оказываются P, T, все x_{ij} $(i = 1, 2, \ldots, n;$ $j = 1, 2, \ldots, \Sigma)$, все x'_{ij} $(i = 1, 2, \ldots, n;$ $j = \Sigma + 1, \ldots, a)$ и все x''_{ij} $(i = 1, 2, \ldots, n;$ $j = \Sigma + 1, \ldots, b)$. Кроме того, неизвестными величинами являются m'_1 при $\delta'^{(1)} \neq 0$ и m'_2 при $\delta'^{(2)} \neq 0$ (ср. [4]). Итого: $2 + n \times \times [(a - \Sigma) + (b - \Sigma) + \Sigma] + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)} = 2 + na + nb - n\Sigma + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)}$ неизвестных:

$$N = 2 + na + nb - n\Sigma + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)}. \tag{65}$$

Уравнения (60) дают нам $n[(a - \Sigma) + (b - \Sigma) + \Sigma - 1] + q$ уравнений. Соотношения (61_{I}) дают нам $n - \sigma - (a - \varkappa' + 1) + (a - \Sigma)$ уравнений или, учитывая (38), $n - \sigma - \Sigma + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)}$ уравнений. Соотношения (62)—(64) дают нам вместе $\Sigma + (a - \Sigma) + (b - \Sigma) = a + b - \Sigma$ уравнений. Итого:

$$Y = na + nb - n\Sigma + q - \sigma + a + b - 2\Sigma + \delta'^{(1)} + \delta'^{(2)}. \tag{66}$$

юда следует

$$N - Y = 2 - (q - \sigma) - [(a - \Sigma) + (b - \Sigma)] \geqslant 0. \quad (67)$$

имеют место следующие выражения:

$$q - \sigma = \alpha^{+} + \alpha^{-}, \quad (68)$$

$$a - \Sigma = \beta^{-}, \quad (69)$$

$$b - \Sigma = \beta^{+}. \quad (70)$$

юда, окончательно, «правила отбора», позволяющие судить о возмож-к изменениях количества сосуществующих фаз в гетерогенной системе [1], обретают при фиксированных X_i следующий вид:

$$2 - \alpha^{-} - \alpha^{+} - \beta^{-} - \beta^{+} \geqslant 0. \quad (71)$$

ЩЕЕ ПРАВИЛО О СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОБЛАСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

Как известно, диаграмма равновесия многокомпонентной гетерогенной стемы слагается из различных областей разделения *, отделенных между ой границами [некоторыми гиперповерхностями в $(n+1)$-мерном про-анстве диаграммы равновесия]. Каждая область разделения соответ-ует разделению многокомпонентной системы на определенное число, пример, r фаз. В последнем случае мы говорим, что данная область зделения отвечает $(n+2-r)$-вариантной системе.

Знание основной системы уравнений (60) — (64) для данного $K-L$ пере-да и вытекающего отсюда правила отбора (71) позволяет [1] установить висимость размерности границы между областями разделения от разности жду числами чистых компонентов и числами растворов (жидких, твер-х и газообразных фаз или химических соединений) в данных областях зделения, т. е. от чисел α^{-}, α^{+}, β^{-} и β^{+}. Пусть в данной диаграмме вновесия мы имеем две области разделения, соответствующие K- L-вариантной системе, причем при переходе из одной области зделения в другую (т. е. при переходе K-вариантной системы в L-вари-тную) исчезает α^{-} и возникает заново α^{+} чистых компонентов, исчезает и возникает заново β^{+} растворов. Тогда размерность R_1 границы между азанными областями разделения равна

$$R_1 = (n+1) - \alpha^{-} - \alpha^{+} - \beta^{-} - \beta^{+} \geqslant 0. \quad (72)$$

ыражение (72) является самой общей формулировкой правила о сопри-сающихся областях разделения.

Заметим, что наряду с правилом о соприкасающихся областях разде-ния (72) и независимо от него должно выполняться известное неравен-во Гиббса, также непосредственно вытекающее из основной системы равнений (60) — (64) [точнее, из соотношений (60)] и имеющее в прило-ении к $K-L$ переходам следующий вид:

$$\sigma + \Sigma + \alpha^{-} + \alpha^{+} + \beta^{-} + \beta^{+} \leqslant n + 2. \quad (73)$$

рименение общего правила о соприкасающихся областях разделения к сечениям диаграмм равновесия

Выражение (72), данное для всей диаграммы равновесия в целом, ожно распространить на тот общий случай ее различных сечений, когда оследние не рассекают каких бы то ни было узлов диаграммы равно-есия («неузловые» сечения). Узлом мы называем пересечение некоторого исла гиперповерхностей **. Узлы диаграммы равновесия образуются за

* В другой (применявшейся для трехкомпонентных систем [5, 6]) терминологии: ространств состояний.

** Определенный таким образом узел не следует смешивать с узловыми сингу-ярными точками, рассматриваемыми в дифференциальной геометрии.

счет пересечения границ между областями разделения и могут иметь размерность от нуля (точки) и до $n-1$. К ним (узлам) относятся, например, вершины фазовых звезд: эвтектические, перитектические точки и т. д. Сечения, рассекающие какие-либо узлы диаграммы равновесия, мы назовем «узловыми» сечениями. Они представляют собой частный случай всех возможных вообще сечений диаграммы равновесия. Приведем несколько примеров узловых и неузловых сечений диаграммы равновесия

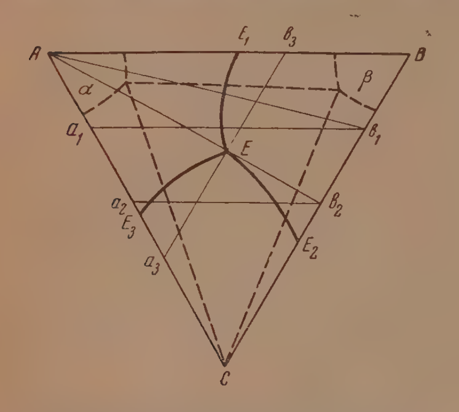


Рис. 1. Плоская проекция изобарического сечения (P=const) диаграммы равновесия тройной системы

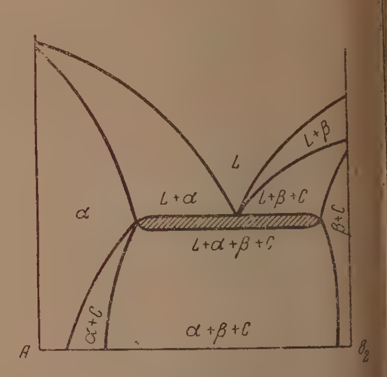


Рис. 2. Политермическое сечение Ab_2

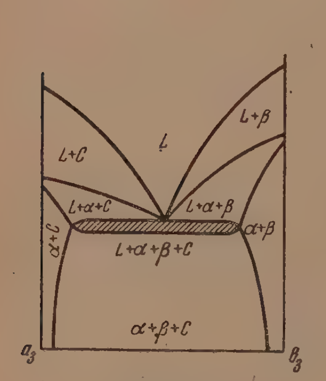


Рис. 3. Политермическое сечение a_3b_3

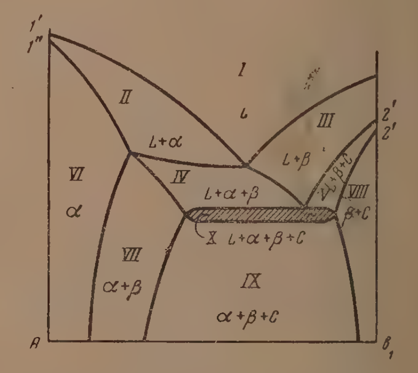


Рис. 4. Политермическое сечение Ab_1. Римскими цифрами обозначены соответствующие области разделения

тройной системы с простой эвтектикой при ограниченной растворимости компонентов А и С в В и компонентов В и С в А в твердом состоянии и неограниченной растворимости всех трех компонентов в жидком состоянии (рис. 1—6). Сечения Ab_2 и a_3b_3, проходящие через эвтектическую точку E (рис. 1, 2 и 3), являются узловыми. Остальные сечения Ab_1, a_1b_1 и a_2b_2 (рис. 1, 4, 5 и 6) — неузловые.

Для неузловых сечений правило о соприкасающихся областях разделения дает [1] следующее соотношение:

$$R_1 = R - \alpha^- - \alpha^+ - \beta^- - \beta^+ \geqslant 0, \tag{74}$$

R — размерность данного сечения диаграммы равновесия. В частном случае сечений, рассекающих какие-либо узлы диаграммы равновесия ловые сечения), соотношение (74) может не выполняться. Кроме того, вило о соприкасающихся областях разделения (72) и соотношение (74) гут не выполняться в бесконечно малых окрестностях критических ек.

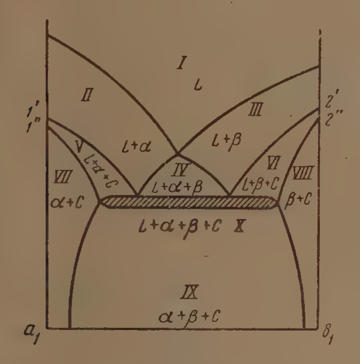


Рис. 5. Политермическое сечение a_1b_1

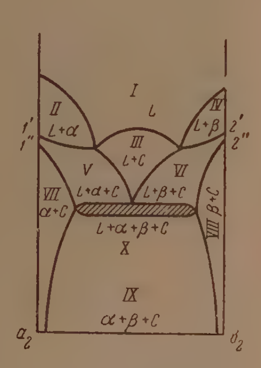


Рис. 6. Политермическое сечение a_2b_2

Обратим внимание на то, что соотношение (74) представляет собой шь результат приложения правила о соприкасающихся областях разтения к сечениям диаграмм равновесия, но ни в коем случае не явется выражением или формулировкой этого правила. Единственной тематической формулировкой этого правила является соотношение (72), ссмотренное выше.

ВЫРОЖДЕННЫЕ ОБЛАСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

Прежде чем перейти к практическому применению правила о соприсающихся областях разделения (72) и вытекающего из него соотношея (74) к диаграммам равновесия и их различным сечениям, следует ссмотреть вопрос о вырожденных областях разделения. Вырожденными назовем такие области разделения на диаграмме равновесия (в ее чении), которые имеют размерность, меньшую размерности диаграммы вновесия (меньшую размерности данного сечения). Таковы, например, нвариантные и моновариантные области разделения и другие (см. ниже). е вырожденные области разделения можно разбить на две категории. первой из них относятся нонвариантные и моновариантные области разления. Если мы рассматриваем диаграмму равновесия, построенную на нх P, T, X_1, X_2, ..., X_{n-1}, то число геометрических измерений z тах областей разделения на диаграмме равновесия или в ее сечении совдает с величиной $y'_{\text{экст}}$ *, т. е. отличается на два порядка от размерсти диаграммы равновесия (или сечения) для нонвариантных областей и на ин порядок для моновариантных областей разделения. Это вырождение жно назвать абсолютным, так как оно вызвано произведенным выбором осей ординат (P, T, X_1, X_2, ..., X_{n-1} — см. [4]), и чем идеальнее термонамическая система, чем менее точны приборы наблюдения, тем резче о выступает. С другой стороны, если бы диаграмма равновесия была

* Величина $y'_{\text{экст}}$ равна числу произвольно изменяющихся параметров P, T, X_1, ..., X_{n-1} [4].

построена на других осях, а именно на осях V, S, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$ *, где интенсивные параметры P и T заменены экстенсивными (аддитивными) параметрами V и S, то z было бы равно уже не величине $y'_{\text{экст}}$, а $y_{\text{экст}}$ (числу экстенсивных степеней свободы термодинамической системы [4]), которое одинаково для всех областей разделения, включая нонвариантные и моновариантные области. Таким образом, в случае построения диаграммы равновесия на осях V, S, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$ ** нонвариантные и моновариантные области разделения уже не являлись бы вырожденными. Этим обстоятельством удобно пользоваться для обнаружения абсолютно вырожденных областей разделения в диаграммах равновесия, построенных на осях P, T, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$. Чтобы выявить абсолютно вырожденные области разделения в таких диаграммах равновесия (или их сечениях), следует уяснить себе, как бы выглядела та же самая диаграмма (сечение), построенная на осях V, S, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$ **. Тогда те точки, линии, поверхности и т. д., которые при подобном переходе от одних осей к другим приобретут дополнительные измерения, будут выявлены как абсолютно вырожденные области разделения. При этом те точки, линии поверхности и т. д., которые приобретут при указанном переходе одно дополнительное измерение, будут, очевидно, представлять собой моновариантные области разделения, а приобревшие два дополнительных измерения — нонвариантные области разделения.

Ко второй категории вырожденных областей разделения относятся те области, вырождение которых зависит от нерастворимости тех или иных компонентов или химических соединений гетерогенной системы. Эти области разделения можно назвать относительно вырожденными. Действительно, так как абсолютной нерастворимости в природе не существует, то рассматриваемые области разделения в принципе не вырождены (т. е. их вырождение является относительным; отсюда происхождение самого названия упомянутых областей), и лишь несовершенство приборов наблюдения или слишком мелкий масштаб диаграмм равновесия превращает для нас ограниченную растворимость в кажущуюся нерастворимость, а соответствующие области разделения заставляет считать вырожденными. Если мы возьмем диаграммы равновесия более крупного масштаба и усовершенствуем приборы наблюдения, то всякое вырождение таких областей разделения исчезнет и они приобретут вид, обычный при ограниченной растворимости. Последним обстоятельством можно воспользоваться для выявления относительно вырожденных областей разделения в тех или иных диаграммах равновесия или их сечения. Для этого следует представить себе, как бы выглядели те же самые диаграммы равновесия (или сечения) в случае, если бы нерастворимость определенных компонентов или химических соединений сменилась их ограниченной растворимостью. Тогда те точки, линии, поверхности и т. д., которые при подобном переходе от нерастворимости к ограниченной растворимости приобретут дополнительные измерения, и будут являться относительно вырожденными областями разделения.

Вырожденные области разделения образуют в общем случае на диаграмме равновесия различные гиперповерхности. Границы, которыми отделены области разделения друг от друга, также представляют собой различные гиперповерхности на диаграмме равновесия. Вследствие этого легко можно смешать вырожденные области разделения с границами между областями разделения, в то время как их следует различать (ср. [5]) между собой. Вырожденные области разделения можно рассматривать (для тройных систем ср. [6]) как $(n+1)$-мерные (в случае диа-

* Или на осях V, E, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$.

** Или на осях V, E, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$.

ммы равновесия в целом) или как R-мерные (в случае R-мерных ений диаграммы равновесия) области с одним, двумя или более вы- жденными*, т. е. обращенными в нуль, измерениями. Последнее ста- ится очевидным после сделанных выше замечаний о природе вырож- ия тех или иных областей разделения. Ввиду этого и для исключе- возможности смешения вырожденных областей разделения с грани- ми между областями разделения целесообразно при применении к диа- ммам равновесия или их сечениям соотношений (72) и (74) «восполнять» рожденные измерения таких областей. Так, например, вырожденную асть разделения на двумерной диаграмме равновесия (в двумерном

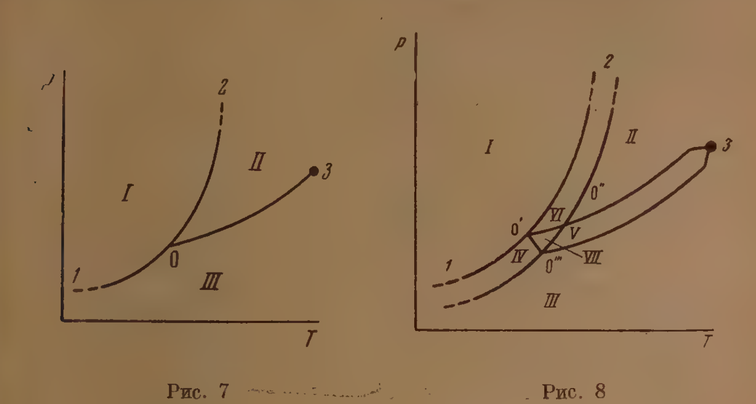


Рис. 7. Диаграмма равновесия однокомпонентной системы: *I* — кристалл; *II* — жидкость; *III* — пар. Кривые равновесия: *1* — кристалл — пар; *2* — кристалл — жидкость; *3* — жидкость — пар

Рис. 8. Диаграмма равновесия однокомпонентной системы, на которой восполнены «недостающие» измерения вырожденных областей разделения: *I* — кристалл; *II* — жидкость; *III* — пар; *IV* — кристалл + пар; *V* — жидкость + пар; *VI* — кристалл + + жидкость и *VII* — кристалл + жидкость + пар

ении), имеющую вид точки, удобно представить в виде небольшого ужка или многоугольника,— вид линии в виде узкой полосы. Вырож- нную область разделения на трехмерной диаграмме равновесия (в трех- рном сечении), имеющую вид точки, удобно представить в виде неболь- го шарика или многогранника,— линии в виде тонкого цилиндра или измы, имеющую вид плоскости (поверхности) — в виде тонкой пластинки т. п. Учитывая все сказанное выше, легко убедиться, что при этом солютно вырожденные области разделения приобретут тот вид, который и имели бы на диаграмме равновесия (или сечении), построенной на ях V, S, X_1, X_2, ..., X_{n-1}, а относительно вырожденные области раз- ления приобретут тот вид, который они имели бы в случае, если бы растворимость соответствующих компонентов и химических соединений енилась их ограниченной растворимостью.

Покажем, как выполняется правило о соприкасающихся областях разделения, ряде примеров. Рассмотрим сначала простейшую диаграмму равновесия одноком- нентной системы (рис. 7 и 8). При первом взгляде на рис. 7 может создаться ечатление, что правило о соприкасающихся областях разделения (72) в данном учае не выполняется. Однако не следует забывать, что линии *01*, *02* и *03* пред- авляют собой не границы, а вырожденные области разделения — в данном случае

* Отсюда происхождение самого названия упомянутых областей.

моновариантные двухфазные области. Точно так же точка 0 представляет собой нонвариантную трехфазную область разделения (кристалл + жидкость + пар). Представив линии 01, 02 и 03, согласно сказанному выше, в виде полос, а точку 0 в виде треугольника и рассмотрев вновь полученную диаграмму * (рис. 8), мы убедимся, что правило (72) полностью выполняется. В самом деле, переходу, например, из области I (кристалл) в область VI (кристалл + жидкость) соответствует: $\alpha^- = 0$, $\alpha^+ = 1$, $\beta^- = 0$, $\beta^+ = 0$. Отсюда по формуле (72) при $n = 1$ получаем $R_1 = 1$. Как видно из рис. 8, этот переход действительно совершается вдоль линии, а именно линии $0'2$. Аналогичным образом совершаются переходы между следующими областями: $II \to VI$, $II \to V$, $III \to V$, $III \to IV$ и $I \to IV$. Переходу из области I в область VII (кристалл + жидкость + пар) соответствует: $\alpha^- = 0$, $\alpha^+ = 2$, $\beta^- = 0$, $\beta^+ = 0$. Отсюда получаем $R_1 = 0$. На рис. 8 этот переход совершается через точку $0'$. Аналогичным образом происходят переходы между областями $II \to VII$ и $III \to VII$. Переходу из области IV (кристалл + пар) в область V (жидкость + пар) соответствует: $\alpha^- = 1$, $\alpha^+ = 1$, $\beta^- = 0$, $\beta^+ = 0$. Отсюда получаем $R_1 = 0$. На рис. 8 этот переход осуществляется через точку $0'''$. Аналогичным образом осуществляются переходы между областями $IV \to VI$ и $V \to VI$. Все перечисленные выше переходы можно свести в одну таблицу следующего вида (табл. 1):

Таблица 1

Переходы	I→VI	II→VI	II→V	III→V	III→IV	I→IV	I→VII	II→VII	III→VII	IV→V	IV→VI	VI→V и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
α^+	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1
β^-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
β^+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R_1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0

Подобным же образом можно разобрать рассмотренные выше неузловые сечения диаграммы равновесия тройной системы (рис. 1, 4, 5 и 6). Чтобы выделить на этих сечениях абсолютно вырожденные области разделения, представим себе эти сечения построенными на осях V, S, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$. Тогда мы легко убедимся, что эвтектическая область разделения $(L + \alpha + \beta + C)$, помеченная на рис. 4, 5 и 6 номером X, представляет собой вырожденную область, граничащую своими концами через отдельные точки ** с невырожденными областями VII и $VIII$. Вследствие этого и в соответствии со сказанным выше мы представили ее на рис. 4, 5 и 6 в виде узкой (заштрихованной) полосы с заостренными концами. Кроме того, мы убедимся, что между точками $1'$ и $1''$ на рис. 4 лежит вырожденная область разделения, представляющая собой моновариантную область разделения (кристалл + жидкость) чистого компонента А и соответствующая сечению диаграммы равновесия однокомпонентной системы (рис. 8) при $P = \mathrm{const}$. Точно так же между точками $1'$ и $1''$ на рис. 5 и 6 лежит вырожденная область разделения, представляющая собой моновариантную трехфазную область разделения $(L + \alpha + C)$ бинарной системы из компонентов А и С и соответствующую сечению диаграммы равновесия указанной бинарной системы при фиксированном соотношении между концентрациями компонентов А и С и при $P = \mathrm{const}$. Аналогичный смысл имеет отрезок $2'\ 2''$ на рис. 4—6.

Результаты применения к рассмотренным сечениям (рис. 4—6) правила (74) мы можем соответственно представить в виде таблиц, аналогичных табл. 1 (см. табл. 2—4).

Приведем еще два несложных примера. Рассмотрим неузловое изобаротермическое сечение (P и $T = \mathrm{const}$) диаграммы равновесия той же самой тройной системы при температуре ниже эвтектической (рис. 9). Вследствие нерастворимости компонентов А и В в С в этом сечении имеется относительно вырожденная однофазная область

---

* После указанных преобразований рассматриваемая диаграмма равновесия приобретет тот вид, который она имела бы, будучи построена на осях V и S или V и E (см. выше).

** В том, что это должны быть точки, можно непосредственно убедиться из рассмотрения соответствующего сечения, построенного на осях V, S, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$. Это следует также из того, что в сечении, построенном на осях P, T, X_1, $X_2, \ldots, X_{n-1}$, область X представляет собой в действительности бесконечно тонкую полосу, концы которой, очевидно, являются точками.

Таблица 2

Переходы	I→II	II→IV	I→III	II→III	III→V	V→IV	III→X	X→VIII	VIII→V	V→IX	X→IX	IV→VI и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
α^+	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
β^-	0	0	0	1	0	0	0	2	0	1	1	2
β^+	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	0	0
R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R_1	1	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0

Таблица 3

Переходы	I→II	I→III	I→IV	II→V	III→VI	V→IV	IV→VI	II→X	X→IX	X→VII	V→X	V→IX и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
α^+	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0	0	0
β^-	0	0	0	0	0	0	1	0	1	2	0	1
β^+	1	1	2	0	0	1	0	1	0	0	1	1
R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R_1	1	1	0	1	1	0	0	0	1	0	1	0

Таблица 4

Переходы	I→II	I→IV	I→III	I→V	I→VI	V→VI	II→III	III→IV	III→X	X→VII	X→IX	IX→VIII и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
α^+	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	0
β^-	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2	1	1
β^+	1	1	0	1	1	1	0	1	2	0	0	0
R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R_1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1

мпонента С, которую мы вместо точки представили в виде неправильного четырехугольника (заштрихованного). На этом примере наглядно подтверждается высказанное ше утверждение, что при искусственном дополнении «недостающих» измерений носительно вырожденных областей разделения последние приобретают тот вид, торый они имели бы в случае, если бы нерастворимость соответствующих компонтов и химических соединений сменилась их ограниченной растворимостью. В самом ле, однофазная область (С) *VII* имеет на рис. 9 такой же вид, как и облаи (α) I и (β) II.

Переходы для рассматриваемого сечения указаны в табл. 5.

Рассмотрим также изобарическое сечение (P = const) диаграммы равновесия двухмпонентной системы (компоненты А и В) с химическим соединением S (рис. 10). единение S образует в твердом состоянии ограниченные растворы с компонентами и В, компоненты А и В не растворимы в S. В жидком состоянии S неограниченно створяется в А и В. В рассматриваемом сечении имеются следующие вырожденные ласти разделения: две эвтектические области ($L+\alpha+S$) VIII и ($L+S+\beta$) IX, на относительно вырожденная область химического соединения (S) V; кроме того, жду точками $1'$ и $1''$, $2'$ и $2''$ и $3'$ и $3''$ на рис. 10 лежат вырожденные области зделения, представляющие собой моновариантные области разделения (кристалл + жидкость) соответственно чистых компонентов А и В и чистого химического соединия S. Переходы для рассматриваемого сечения указаны в табл. 6.

Таблица 5

Переходы	I→III	I→V	I→VI	V→II	V→VI	V→IV	III→V	III→VII	VI→VII	VII→IV	III→IV	III→VI и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
α^+	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0
β^-	0	0	0	1	0	1	0	1	2	0	1	0
β^+	0	1	1	0	0	0	1	0	0	1	1	1
R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R_1	1	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0	1

Подобным образом можно рассмотреть приведенные выше узловые сечения (рис. 2 и 3) и убедиться в наличии у них переходов, при которых правило (74) не выполняется.

Правило о соприкасающихся областях разделения (72) и вытекающее из него соотношение (74) были проверены авторами на большом количестве простых и сложных диаграмм равновесия и сечений. В некоторых

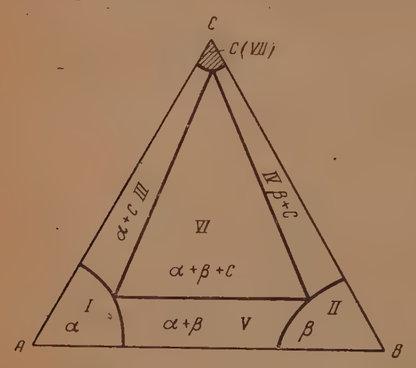


Рис. 9. Изобаротермическое сечение (P и $T = \text{const}$) диаграммы равновесия тройной системы при температуре ниже эвтектической

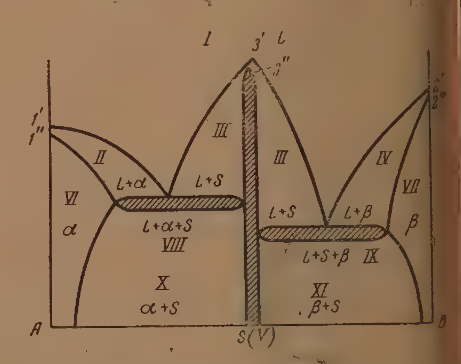


Рис. 10. Изобарическое сечение ($P = \text{const}$) диаграммы равновесия бинарной системы с химическим соединением

случаях при применении соотношений (72) и (74) возникают кажущиеся противоречия, которые легко рассеиваются при учете сказанного выше об узловых сечениях и о вырождении некоторых областей разделения. После внимательного рассмотрения все подобные «исключения» устраняют-

Таблица 6

Переходы	I→II	I→III	I→IV	I→VIII	I→IX	III→V	VIII→V	V→XI	XI→IX	XI→VII	V→IX	XI→IV и т. д.
α^-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
α^+	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0
β^-	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0
β^+	1	0	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1
R	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
R_1	1	1	1	0	0	1	0	1	1	1	0	0

и превращаются лишь в примеры, лишний раз подтверждающие ность правила о соприкасающихся областях разделения.

Сформулированное выше в наиболее общем виде правило о соприкающихся областях разделения (72) совместно с вытекающим из него тношением (74) может служить критерием для топологического анализа грамм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и выясне- их геометрической структуры, а также может оказать известную ющь при расшифровке экспериментально полученных диаграмм равновия реальных многокомпонентных систем.

ВЫВОДЫ

1. Проведено в наиболее общем виде исследование $K-L$ переходов т. е. переходов K-вариантной термодинамической системы в L-варинную. Выведена основная система уравнений (60)—(64), определяющая нный $K-L$ переход.

2. Получено и сформулировано в наиболее общем виде правило о прикасающихся областях разделения (72), выражающее зависимость змерности границы между двумя областями разделения на диаграмме зновесия от разности между числами чистых компонентов и числами створов (жидких, твердых и газообразных фаз или химических соединий) в данных областях разделения.

3. Рассмотрено применение правила о соприкасающихся областях зделения к различным сечениям диаграмм равновесия. Произведена ассификация всех возможных вообще сечений на два основных типа: ловые и неузловые сечения. Получено, вытекающее из правила о соикасающихся областях разделения, соотношение (74) для неузловых чений.

4. Рассмотрен вопрос о вырожденных областях разделения и указаны тоды применения правила о соприкасающихся областях разделения к ким диаграммам равновесия или сечениям, которые включают в себя рожденные области разделения.

5. В заключение приведены примеры применения правил (72) и (74) простым и сложным диаграммам равновесия и к неузловым сечениям.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького
Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила
10. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 1784, 1955.
2. Л. С. Палатник, ДАН, 95, 1227, 1954.
3. Л. С. Палатник и В. М. Конторович, Журн. физ. химии, 28, 1599, 1954.
4. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, ДАН, 102, 125, 1955.
5. Г. Мазинг, Тройные системы. Элементарное введение в теорию тройных сплавов, ОНТИ, М.—Л., 1935.
6. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

IV. АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ В БЕНЗОЛЕ

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский

В отличие от нафталина [1] и антрацена [2] измерение средних коэффициентов линейного расширения в кристалле бензола проводилось в температурном интервале 175° С. Изменение интервала вызвано тем, что при комнатной температуре бензол находится в жидком состоянии (т. пл. +5,5° С). Верхней точкой измерений была температура —20° С. Указанное значение температуры достигалось при помощи описанного ранее метода [1], но только вместо жидкого азота в качестве охладителя была использована смесь спирта с твердой двуокисью углерода. Регистрация температуры кристалла производилась при помощи термопары медь-константан.

В значительной мере трудности эксперимента связаны с выращиванием монокристаллов бензола. По имеющимся литературным данным рентгеновское исследование бензола в твердом состоянии проводилось рядом авторов [3—5]. Но только Коксу [6] удалось вырастить монокристаллы бензола в капилляре и исследовать их при температуре —3° С.

Проведенное нами испытание нескольких методов выращивания монокристаллов бензола показало, что наиболее успешным является метод кристаллизации из расплава. Для этого бюкс с жидким бензолом выдерживался при температуре от —2 до —5° С. На внутренних стенках бюкса довольно быстро вырастали монокристаллы. Преимущественной формой роста кристаллов была ромбическая дипирамида. Учитывая большую упругость паров бензола (при —2,6° С достигает 20 мм), мы не проводили измерений на оптическом гониометре.

В нашем эксперименте кристалл первоначально устанавливался под целлофановым колпачком на воске слегка охлажденной гониометрической головки так, чтобы через некоторое время кристалл начал слегка плавиться в том месте, где он соединен с воском. В это время на колпачок пускалась тонкая струя жидкого азота, и кристалл примерзал к воску и в дальнейшем прочно держался на гониометрической головке.

Сначала снималась рентгенограмма качания, которая обычно указывала на необходимость небольшого изменения в ориентировке кристалла. После этого мы переходили к съемке рентгенограммы, необходимой для исследования кристалла. Кристалл, посаженный на гониометрическую головку, удавалось сохранять от одного до трех дней.

Измерение анизотропии теплового расширения производилось на монокристаллах размером 1×1×2 мм.

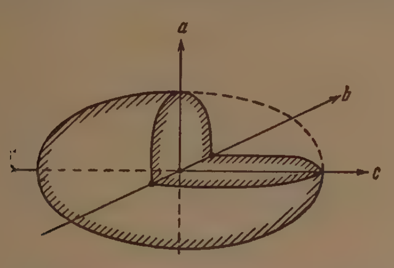
Из рентгенограмм качания и рентгеногониометрических разверток, снятых на медном излучении, были определены оси элементарной ячейки для двух разных температур:

$$t_1 = -20^\circ\,\mathrm{C}: a = 7{,}43; \quad b = 9{,}63; \quad c = 6{,}99\,\mathrm{kX};$$
$$t_2 = -195^\circ\,\mathrm{C}: a = 7{,}27_7; \quad b = 9{,}45_2; \quad c = 6{,}72_8\,\mathrm{kX}.$$

Для ромбического кристалла главные оси тепловой деформации ‹с›падают с кристаллографическими осями. Было найдено $\alpha_{11} = 118 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 106 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 214 \cdot 10^{-6}$.

Пространственное изображение поверхностной фигуры коэффи‹ци›ента теплового расширения дано на рисунке.

Зная из работы [6] расположение плоскости молекулы, мы нашли ‹зна›чение коэффициента расширения в направлении, перпендикулярном ‹пло›скости молекулы (ось N в случае нафталина [1]), $\alpha = 138 \cdot 10^{-6}$.



Пространственное расположение фигуры коэффициентов тепловой деформации в бензоле по отношению к осям a, b и c кристалла

Необходимо отметить, что увеличение молекулы на одно бензольное ‹ядр›о в ряду бензол — антрацен связано с довольно постоянным отноше‹ни›ем средних объемных значений коэффициентов расширения.

Так, для бензола и нафталина это отношение равно

$$\frac{438 \cdot 10^{-6}}{258 \cdot 10^{-6}} = 1,70,$$

для нафталина и антрацена

$$\frac{258 \cdot 10^{-6}}{145 \cdot 10^{-6}} = 1,78.$$

Мы надеемся в будущем продолжить определение анизотропии теплового расширения для других веществ этого ароматического ряда.

ВЫВОДЫ

1. Подвергнуты рентгеновскому исследованию монокристаллы бензола. ‹На›йдены размеры элементарной ячейки для температур —20 и —195° С.

2. Определены средние коэффициенты теплового расширения в направ‹ле›нии главных осей тепловой деформации кристалла бензола.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступила
6.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, **27**, 534, 1953.
В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, **27**, 1676, 1953.
C. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 917, 1924.
B. Broom'e, Zs. f. Kryst., **62**, 325, 1925.
G. Bruni, Rend. Acad. Lincei, **11**, 1058, 1930.
E. G. Cox, a. J. A. S. Smith, Nature, **173**, 75, 1954.

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

К. В. Топчиева и К. Юн-Пин

Несмотря на большое число работ по парофазной дегидратации спиртов и простых эфиров над окисью алюминия, механизм этой реакции окончательно не выяснен. В настоящее время не имеется единой схемы, при помощи которой можно было бы объяснить все наблюденные экспериментальные факты и разрешить противоречия в толковании механизма реакции.

Изучение литературы по вопросу дегидратации спиртов привело нас к следующим основным выводам:

1. Дегидратация всех спиртов: алифатических, циклических, ароматических, жирно-ароматических и многоатомных, подчиняется одному общему механизму.

2. Образование простых эфиров может иметь место при дегидратации всех спиртов и является неотъемлемой стадией дегидратации.

3. Скорость дегидратации спиртов в большой степени зависит от строения. Легче всего дегидратируются третичные спирты. Вторичные спирты легче дегидратируются, чем первичные. Спирты нормального строения дегидратируются тем легче, чем больше их молекулярный вес.

4. Способы приготовления катализаторов резко сказываются на их активности, однако определяющим фактором в подборке катализаторов является их химическая природа.

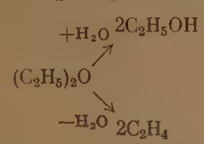
5. Катализаторы активны только в гидратной форме. Обезвоженные катализаторы теряют свою активность.

При исследовании кинетики парофазной дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира [1—4] был установлен ряд важных фактов для решения вопроса о природе активных центров [5] и механизме этой реакции. Одинаковый характер кинетических кривых дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и на алюмосиликатах, линейная зависимость констант скоростей дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира от состава катализаторов и практическое равенство энергий активации этих реакций говорят об однотипности активных центров указанных катализаторов в реакциях дегидратации спирта и эфира. Неизменность констант скорости реакций дегидратации спирта и эфира на исходном и отравленном ионами натрия (из водных растворов солей) алюмосиликатом катализаторе указывает на то, что активной в обеих реакциях является свободная окись алюминия с гидроксильными группами на ее поверхности. Опыты по избирательному отравлению катализаторов ионами натрия методом обменной адсорбции из водных растворов солей натрия показали, что кислотные центры алюмосиликата, активные в реакциях углеводородов, не проявляют заметной каталитической активности в реакциях дегидратации. В наших исследованиях показано, что кинетика каталитической дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликатах имеет последовательный (консекутивный) характер [1]. Однако последовательная схема механизма дегидратации спирта не может объяснить факты расхождения скоростей образования этилена из спирта и эфира, установленные разными авторами [6, 7], а параллельная схема не в состоянии объяснить наличие максимума на кривой зависимости выхода эфира от времени контакта. Ни последо-

...льная, ни параллельная схемы не могут объяснить установленное ...анной работе наличие максимума на кривой зависимости выхода этилового спирта от времени контакта, при дегидратации диэтилового эфира. ...идимому, на основании одних только кинетических данных нельзя ...означно установить действительный механизм реакции каталитиче...й дегидратации. Для выяснения механизма необходимо еще учитывать ...ическое взаимодействие между катализатором и реагирующим ве...ством, т. е. необходимо учитывать элементарную стадию действия ...ализатора. На основании изучения ряда работ [8—17], в которых ...ю доказано взаимодействие алюмосиликатных катализаторов со спир...и, классических работ В. Е. Тищенко [18] по исследованию свойств ...оголятов алюминия, а также на основании новых данных по гидра...ии и дегидратации диэтилового эфира, нами была предложена схема ...идратации этилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликатных ...ализаторах.

Рядом исследователей [19—21] было установлено, что диэтиловый ...р в присутствии таких катализаторов, как окись алюминия, серная ...лота, смешанные окисные катализаторы, способен гидратироваться ...иловый спирт. При исследовании процессов дегидратации диэтилового ...ра [4] также было обращено внимание на образование заметных ...ичеств этилового спирта. В связи с этим для выяснения механизма ...идратации этилового спирта нам представлялось совершенно необхо...ым изучить кинетику гидратации и дегидратации диэтилового эфира.

Если реакция дегидратации этилового спирта протекает по последо...ельной схеме через стадию образования диэтилового эфира, то раз...жение диэтилового эфира должно протекать по параллельной схеме ...бразованием этилового спирта и этилена:



В этом случае выходы этилена и спирта должны увеличиваться непре...вно с увеличением времени контакта, и кинетические кривые не должны ...оходить через максимум. Наличие максимума на кривой зависимости ...хода спирта от температуры, при гидратации диэтилового эфира, было ...мечено в работе А. А. Ваншейдта и Л. Лозовского [20]. Можно было ожи...ть, что наличие максимума будет наблюдаться и при постоянной темпе...туре, но при изменении времени контакта. Ниже приводим результаты ...нетических опытов по гидратации диэтилового эфира. Опыты проводи...сь в проточной установке с постоянной подачей этилового спирта [1]. ...дача пара воды осуществлялась прибором, предложенным в работе ... Е. Брауде и Б. П. Брунса [22].

В табл. 1 и на рисунке приведены результаты кинетических опытов ... гидратации диэтилового эфира на окиси алюминия при 300° С. Моле...лярное соотношение эфира и воды равнялось единице.

В табл. 2 и 3 приведены данные по кинетике дегидратации чистого ...этилового эфира на окиси алюминия при 275 и 300°. Этиловый спирт ...этом случае образуется за счет гидратации эфира той частью воды, ...торая образуется при дегидратации эфира в этилен.

Из рисунка и табл. 1—3 видно, что максимум кривой зависимости ...хода этилового спирта от времени контакта (кривая *1*) ясно наблю...ется во всех случаях.

Наличие максимумов на кинетических кривых при гидратации и ...гидратации эфира не может быть объяснено обычной схемой последо...тельной реакции дегидратации этилового спирта. Эти данные указывают, ...о для установления действительного механизма каталитической дегид-

ратации спирта и эфира недостаточно исходить только из стехиометриче-ского состава продуктов реакции или одних кинетических данных. В этом случае, повидимому, необходимо еще учитывать возможное взаимо-действие активных центров катализатора с молекулами реагирующего вещества.

Таблица 1

Кинетика гидратации диэтилового эфира при 300°

Объемная скорость подачи эфира (n_0) в моль/час см³ (кат.)	$\frac{1}{n_0}$	Эфир, превратившийся в спирт, в % $y_{сп}$	Эфир, превратившийся в этилен, в % $y_{C_2H_4}$
0,01790	55,86	6,27	61,00
0,02675	37,40	10,66	54,79
0,03490	28,65	13,91	43,44
0,04325	23,23	14,96	41,54
0,05190	19,27	13,63	34,44
0,06000	16,66	12,56	29,49
0,10200	9,87	8,16	17,34

В литературе имеется достаточное число работ, указывающих на наличие химического взаимодействия спиртов с катализаторами, в частности с окисью алюминия и алюмосиликатами. А. В. Киселев с сотрудниками [8, 9] обратил внимание на явление необратимой адсорбции паров метилового спирта на силикагелях различной структуры. Авторы объяснили это явление образованием эфира ортокремневой кислоты при взаимодействии метилового спирта с гидроксильными группами поверхности силикагеля.

В работе [10] было установлено, что химическая адсорбция паров метилового спирта, приводящая к образованию поверхностного соединения типа сложного эфира, наблюдается не только на силикагелях, но и на окиси алюминия и алюмосиликатах разного состава. Способность такого поверхностного эфира к разложению определяет каталитическую активность этих катализаторов в реакции дегидратации. Реальная возможность образования промежуточного соединения на поверхности окисных катализаторов была доказана тем, что исходный метиловый спирт после ряда повторных снятий изотерм адсорбции и десорбции содержал 0,64% воды, образовавшейся за счет поверхностной химической реакции.

Кинетика гидратации эфира на Al_2O_3 при 300° С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — превращение эфира в этилен; *3* — общая степень превращения эфира

В работах [11—14] спектральным методом было показано, что при адсорбции паров метилового спирта на силикагеле и алюмосиликагеле происходит глубокое химическое взаимодействие между адсорбированными молекулами и активными центрами катализатора с образованием поверхностного химического соединения.

С. М. Карпачева и А. М. Розен [15—17], изучая изотопный обмен окисных катализаторов, в частности окиси алюминия и каолина, с водяным паром, содержащим O^{18}, пришли также к заключению, что при контакте этилового спирта с гидратом окиси алюминия происходит образование промежуточного соединения — алкоголята.

Таким образом, многочисленные исследования советских ученых не оставляют никаких сомнений в том, что при адсорбции спиртов на окиси алюминия и алюмосиликатах образуется поверхностное соединение эфирного типа. Для окиси алюминия, а также для алюмосиликатных

…лизаторов, вследствие однотипности их активных центров, таким …рхностным соединением, очевидно, является соединение типа алко…та алюминия $>Al-O-C_2H_5$. Равенства значений энергии акти…и образования этилена из этилового спирта и диэтилового эфира, по…имому, свидетельствуют о том, что образовавшееся поверхностное …инение является одним и тем же, независимо от того, что взято в …стве исходного вещества — спирт или эфир. Все эти факты позволяют

Таблица 2

…тика дегидратации диэтилового эфира при 275°

…о	$\frac{1}{n_0}$	$v_{сп}$	$v_{C_2H_4}$
…3215	31,10	5,04	50,25
…4135	24,20	7,57	44,14
…4654	21,48	9,53	40,81
…5130	19,46	9,92	38,42
…5635	17,74	9,47	37,10
…6130	16,31	8,64	35,75
…6404	15,62	6,86	33,72
…7140	13,01	4,30	30,12
…8104	12,34	3,45	25,55

Таблица 3

Кинетика дегидратации диэтилового эфира при 300°

n_0	$\frac{1}{n_0}$	$v_{сп}$	$v_{C_2H_4}$
0,01521	65,75	5,42	72,62
0,02675	37,40	7,74	62,52
0,04325	23,23	10,32	53,01
0,05190	19,27	12,14	50,78
0,06000	16,66	11,12	47,72
0,06850	14,60	9,97	46,01
0,08551	11,69	7,53	40,73
0,11900	8,40	5,45	30,13

… сделать заключение о том, что реакция дегидратации спиртов прote… через стадию образования нестойкого химического поверхностного …инения типа алкоголята алюминия и дальнейшего распада его на про…ты дегидратации.

…сходя из выдвинутого положения, механизм дегидратации этилового …рта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных …лизаторах можно представить следующей схемой:

$$C_2H_5OH + HO - Al< \underset{(I)}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} >Al-O-C_2H_5 \underset{(II)}{\overset{+{}^1/_2H_2O}{\rightleftarrows}} \frac{1}{2}(C_2H_5)_2O + >Al-OH$$

$$>Al-O-C_2H_5 \xrightarrow{(III)} C_2H_4 + >Al-OH$$

…о этой схеме первая стадия процесса заключается во взаимодействии …ирующих молекул спирта и эфира с активными центрами катализа…а $>Al-OH$ с образованием поверхностного соединения типа алкого…а алюминия $>Al-O-C_2H_5$. Затем это поверхностное соединение может …адаться на спирт или эфир, причем оба эти процесса являются обра…ыми. При повышении температуры поверхностное соединение разла…ся на этилен и воду. В зависимости от природы катализаторов, …ктуры и строения спирта и эфира, а также от условий проведения …тов, соотношение получаемых продуктов будет различное.

…аксимум выхода эфира при дегидратации спирта на основании пред…енной схемы можно объяснить тем, что при малом времени контакта …новесие между (I) и (II) стадиями не достигнуто, и реакция направлена …орону установления равновесия, т. е. в сторону образования эфира. … установлении равновесия выход эфира достигает максимального …ения. При дальнейшем увеличении времени контакта за счет необра…ой стадии (III), равновесная концентрация поверхностного соединения …ет все время уменьшаться. Для установления нового равновесного …ояния часть спирта и эфира будет расходоваться из газовой фазы; …овательно, их концентрация будет падать с увеличением времени

контакта. Так же объясняется и наличие максимума выхода спирта при гидратации эфира. На основании данной схемы легко объяснить и все другие факты, наблюдаемые при дегидратации этилового спирта и эфира.

Предложенная схема находится в хорошем согласии с классическими работами В. Е. Тищенко [18] по изучению свойств алкоголятов алюминия, который показал, что алкоголяты алюминия разлагаются на спирты, простые эфиры и этиленовые углеводороды, т. е. выделяются те же продукты, что при дегидратации спиртов и эфиров.

Выдвинутая нами схема дегидратации спирта и эфира на алюмосиликатных катализаторах, на наш взгляд, довольно хорошо объясняет экспериментальные факты и является одной из наиболее вероятных схем, отражающей действительный механизм этой каталитической реакции.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика гидратации и дегидратации диэтилового эфира на окиси алюминия при 275 и 300°. Показано, что кривая зависимости выхода этилового спирта от времени контакта проходит через максимум.

2. Предложена схема для механизма каталитической дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 12.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 12, 39, 1952.
2. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, № 2, 89, 1953.
3. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1678, 1955.
4. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1854, 1955.
5. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ДАН, 101, 1955.
6. F. Bischoff a. H. Adkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 810, 1925.
7. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 163, 1952.
8. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441, 1949.
9. Н. Н. Микос-Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 26, 977, 1950.
10. К. В. Топчиева и А. П. Баллод, ДАН, 75, 247, 1950.
11. А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, № 11, 143, 1953.
12. А. И. Сидорова и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 154, 1950.
13. О. В. Фиалковская, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР ОХН, № 3, 226, 1951.
14. А. И. Сидорова, Журн. физ. химии, 28, 525, 1954.
15. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 68, 1057, 1949.
16. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 81, 425, 1951.
17. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 55, 1950.
18. В. Е. Тищенко, Действие амальгамированного алюминия на алкоголи, С.-Петербург, 1899.
19. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, Т. К. Козминская и М. П. Несвижский, Журн. физ. химии, 2, 601, 1932.
20. А. А. Ваншейдт и М. Лозовский, Журн. общ. химии, 3, 329, 1933.
21. М. Я. Каган, И. М. Россинская и С. М. Черноцов, Журн. общ. химии, 3, 337, 1933.
22. Г. Е. Брауде и Б. П. Брунс, Зав. лаб., № 11—12, 1123, 1945.

СЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

А. Н. Зеликман и О. Е. Крейн

Дисульфид молибдена MoS_2 — наиболее устойчивый из известных ьфидов молибдена. Сульфиды более высокой валентности (MoS_3 и Mo_2S_5) мически неустойчивы и диссоциируют при сравнительно низкой температуре (400—500°). Между тем дисульфид молибдена устойчив в широ- диапазоне температур. Заметная термическая диссоциация его при осферном давлении наблюдается лишь при температурах выше 1300°. азующийся при этом (по утверждению ряда авторов) Mo_2S_3 мало чен. Свойства дисульфида молибдена, являющегося основным молибовым минералом, исследованы далеко не полно. В частности, это отится к поведению минерала при высоких температурах.

Первые исследования по изучению поведения молибденита при нагревании носили ественный характер. Так, Гишар [1] показал, что при кратковременной выдержке ибденита при высокой температуре (в электродуговой печи) в отсутствие воздуха ульфид молибдена диссоциирует с образованием Mo_2S_3. При длительной выдержке исходит полная диссоциация с получением металла. В вакууме заметная диссоциа- наблюдалась уже при 1000—1200° [2]. Авторы, изучавшие диссоциацию MoS_2 кууме, указывают, что в этом случае диссоциация происходит до металла без проуточного образования Mo_2S_3 [2—4]. Количественные данные об упругости диссоциа- дисульфида молибдена были впервые получены Парравано и Малькуори [5]. периментальная методика авторов состояла в определении равновесного состава вой фазы для реакции: $MoS_2 + H_2 \rightleftarrows Mo + H_2S$, по методу струи (метод Елинека). ученные данные затем (с учетом известных значений константы диссоциации серорода) пересчитывали на равновесную упругость паров серы над молибденитом. Из сохранения постоянного состава газовой фазы в процессе восстановления MoS_2 1100° водородом (вплоть до почти полного удаления серы) авторы заключили, что становление водородом протекает до металла без промежуточного образования S_3, что затем рентгенографически подтвердил и Монторо [3].

Из экспериментальных данных Парравано и Малькуори и данных о теплоемти MoS_2 Келли [6] вывел уравнение изменения свободной энергии образования диьфида молибдена по реакции:

$$Mo + 2S_{(\text{ромб})} \rightleftarrows MoS_2, \qquad (1)$$

$$\Delta F^\circ = -57640 - 15{,}78T \lg T + 5{,}6 \cdot 10^{-3}T^2 - 0{,}252 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 49{,}24T;$$

$$\Delta F^0_{298} = -54190 \text{ кал}; \qquad \Delta H^0_{298} = -56270 \text{ кал}.$$

И. А. Маколкин [7] из измерений э. д. с. гальванической цепи:

$$Pt\,(H_2)\,KCl\,(0{,}01N)\,\|\,KCl\,(0{,}01N)\,|\,H_2S\,|\,MoS_2,$$

учил для этих же величин близкие значения:

$$\Delta F^0_{298} = -53960 \text{ кал}, \qquad \Delta H^0_{298} = -55980 \text{ кал}.$$

я того чтобы из приведенного выше уравнения Келли получить уравнение свободной ргии образования MoS_2 из молибдена и газообразной серы следует учесть изменение бодной энергии превращения

$$2S_{(\text{ромб})} \rightleftarrows S_{2\,(\text{газ})}. \qquad (2)$$

Келли для этой реакции

$$\Delta F^0 = 31360 - 1{,}36T \lg T + 5{,}8 \cdot 10^{-3}T^2 - 38{,}62T.$$

Вычитая это уравнение из уравнения свободной энергии для реакции (1), получаем реакции

$$Mo_{(\text{тв})} + S_{2\,(\text{газ})} = MoS_{2\,(\text{тв})}, \qquad (3)$$

$$\Delta F^\circ = -89000 - 14{,}42T \lg T - 0{,}2 \cdot 10^{-3}T^2 + 87{,}86\,T.$$

чения упругости диссоциации MoS_2 при температурах 900—1100°, подсчитанные этому уравнению, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Работа Парравано и Малькуори до сих пор была единственным экспериментальным исследованием упругости диссоциации молибденита при высоких температурах. Ввиду этого нами было предпринято дополнительное изучение этой важной характеристики с использованием другого метода исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Методика исследования. Для определения упругости диссоциации молибденита мы остановились на косвенном методе, основанном на определении равновесного состава газовой фазы для реакции восстановления дисульфида молибдена водородом:

$$MoS_2 + 2H_2 \rightleftarrows Mo + 2H_2S.$$

При этом мы исходили из имеющихся в литературе указаний, подтвержденных и нашими предварительными опытами, что дисульфид молибдена восстанавливается водородом до металла, минуя промежуточное соединение Mo_2S_3.

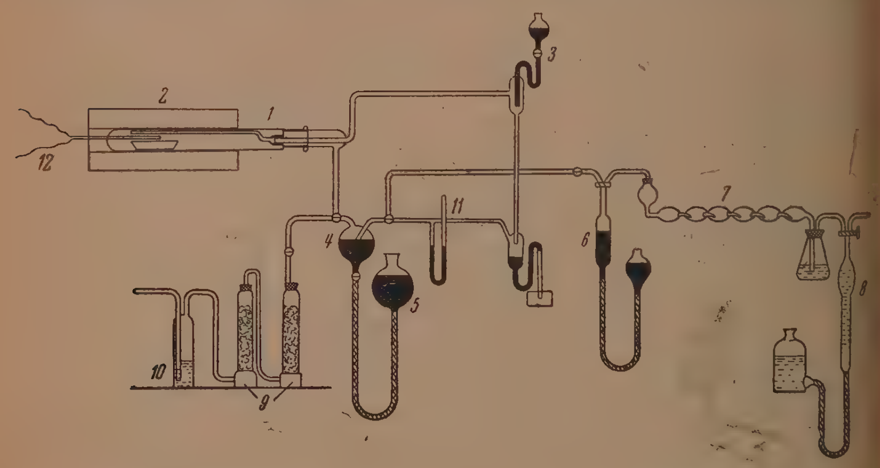


Рис. 1. Схема циркуляционной установки. *1* — кварцевая пробирка; *2* — печь; *3* — капельно-ртутный насос; *4* — баллон для отбора газа; *5* — груша с ртутью; *6* — газовая пипетка; *7* — шариковый поглотитель с титрованным раствором иода; *8* — газовая бюретка; *9* — колонка с едким натром и фосфорным ангидридом; *10* — дрексель с серной кислотой; *11* — манометр; *12* — термопара

В отличие от Парравано и Малькуори, применявших для определения равновесного состава газовой фазы метод струи, нами был избран циркуляционный метод, заимствованный из работ А. Н. Вольского [8]. Этот метод с теоретической точки зрения имеет преимущества перед методом струи, так как в последнем определение равновесного состава газовой фазы производится путем экстраполяции экспериментальных значений на нулевую скорость, что иногда приводит к существенной ошибке.

Схема циркуляционной установки приведена на рис. 1. Установка состоит из кварцевой реакционной пробирки *1*, в которую помещается лодочка с исследуемым веществом, системы циркуляции газовой смеси, осуществляемой при помощи капельно-ртутного насоса *3*, и системы для отбора и анализа газовой фазы *6*. Кварцевая пробирка присоединена к системе циркуляции при помощи шлифа. Для отбора пробы газа на анализ в систему включен газовый баллон *4*. Поддержание постоянного (атмосферного) давления в системе осуществляется подъемом или опусканием груши с ртутью *5*. После помещения кварцевой лодочки с навеской молибденита в пробирку всю систему промывали чистым сухим водородом, поступавшим из аппарата Киппа через систему очистки. Затем на пробирку надвигали трубчатую печь, предварительно разогретую

мпературы опыта. Температуру внутри пробирки контролировали термопарой, иенной в кварцевую гильзу, впаянную в пробирку над лодочкой с молибденитом. того чтобы избежать вредного влияния термической диффузии, циркулирующая ая смесь после прохождения с относительно малой скоростью над лодочкой (диа- реакционной пробирки 25 мм) всасывается в капилляр, расположенный над ло- й. Вследствие высокой скорости в капилляре газовая смесь «закаливается» и пяет состав, отвечающий равновесному. Для определения состава газовой фазы газа (~50 мл), отобранная в газовую пипетку *6*, пропускалась через шариковый титель с титрованным раствором иода, который реагировал с сероводородом. ок водорода собирался в бюретке *8*. Количество поглощенного сероводорода еляли титрованием остатка иода гипосульфитом.

ычисление равновесной упругости паров серы для реакции:

$$MoS_2 \rightleftarrows Mo + S_{2\,(газ)}; \quad k_{p\,(3)} = P_{S_2} \tag{4}$$

зводили по экспериментальным значениям для константы равнове- реакции восстановления MoS_2 водородом:

$$MoS_2 + 2H_2 \rightleftarrows Mo + 2H_2S: \quad k_{p\,(4)} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}, \tag{5}$$

етом известных значений для константы равновесия реакции дис- ации сероводорода:

$$2H_2S \rightleftarrows 2H_2 + S_2; \quad k_{p\,(5)} = \frac{P^2_{H_2}\,P_{S_2}}{P^2_{H_2S}}. \tag{6}$$

уда следует

$$k_{p\,(3)} = P_{S_2} = k^2_{p\,(4)}\,k_{p\,(5)}$$

$$\lg P_{S_2} = 2\lg k_{p\,(4)} + \lg k_{p\,(5)}.$$

кольку опыты проводились при температурах 800—1100°, было при- , что пары серы состоят только из двухатомных молекул, так как е 700° содержание молекул S_2 в равновесной смеси паров серы превы- 98% [9].

При расчетах приняты следующие значения константы диссоциации сероводорода $k_{p\,(5)}$) при различных температурах [10]:

°C	$\lg k_{p\,(5)}$
800	3,65
900	2,90
1000	2,25
1100	1,75

Исследование проводили с чистым молибденитом, полученным от Минералоги- ого музея АН СССР. Полученный после растирания в агатовой ступке просеян- через сито с отверстием 0,063 мм порошок MoS_2 содержал

Mo	59,8%
S	39,6%
Сумма	99,4%

ав молибденита близок к теоретическому (Mo 60%; S 40%).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упругость диссоциации MoS_2 исследовали в диапазоне температур —1110°. Экспериментальные данные приведены в табл. 1, а рассчитан- из них значения $\lg P_{S_2}$ и свободной энергии образования MoS_2 в табл. 2. На рис. 2 сопоставлены полученные нами значения упругости дис- иации MoS_2 с экспериментальными данными Парравано и Малькуори начениями, вычисленными по уравнению Келли.

Анализ данных Парравано и Малькуори показал, что авторы при аботке своих экспериментальных данных приняли неправильные

Таблица 1

Экспериментальные данные определения равновесного состава газовой фазы

Время от начала опыта (час.)	Объем газов в мл		$\frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$	Среднее значение
	H_2	H_2S		
800°				
6	50,80	0,15	0,0029	0,0027
10,5	50,40	0,12	0,0023	
11,0	54,20	0,15	0,0027	
21,5	55,00	0,16	0,0029	
900°				
4,5	56,9	0,50	0,0088	0,0083
7,5	71,3	0,60	0,0084	
15,0	66,2	0,52	0,0080	
20,0	54,3	0,43	0,0081	
1000°				
3,0	70,6	0,78	0,0110	0,0120
5,0	54,5	0,64	0,0117	
6,0	60,8	0,74	0,0122	
6,0	53,6	0,63	0,0117	
12,0	62,5	0,74	0,0118	
14,5	52,2	0,65	0,0126	
1100°				
6,5	52,8	1,97	0,0254	0,0319
9,5	50,2	1,67	0,0324	
15,0	51,4	1,62	0,0314	

Таблица 2

Упругость диссоциации и свободная энергия образования MoS_2

Температура °C	Среднее значение $k_{p(4)} = \frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$	$2\lg k_{p(4)}$	$\lg k_{p(5)}$	$\lg P_{S_2}$	ΔF
800	0,0027	—5,137	—3,65	—8,787	43140
900	0,0083	—4,162	—2,90	—7,062	37730
1000	0,0120	—3,842	—2,25	—6,092	35480
1100	0,0319	—2,992	—1,75	—4,742	29800

чения $k_{p(5)}$ для реакции диссоциации сероводорода. После произведен- корректировки значения $\lg P_{S_2}$, полученные Парравано и Маль-ри, сближаются с вычисленными из наших экспериментальных данных. лако при 800 и 1100° различие все составляет примерно 7,5%.

Значения $\lg P_{S_2}$, вычисленные по внению Келли, удовлетворительно ласуются с нашими эксперименталь- ли данными: для трех температур чения $\lg P_{S_2}$ отличаются на 3—3,7%, 900° на 0,7 % (рис. 2).

Как видно из рис. 2, уравнение ли несколько лучше отвечает по- енным нами экспериментальным ным, чем данным Парравано и лькуори, в особенности для темпе- ур 800 и 1100°.

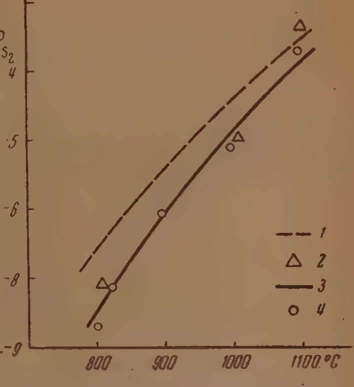


Рис. 2. Упругость диссоциации MoS_2 в зависимости от температуры. *1* — данные Парравано и Малькуори; *2*— скорректированные нами данные Парравано и Малькуори; *3* — уравнение Келли; *4* — наши данные

ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное еделение упругости диссоциации ди- ьфида молибдена статическим мето- при температурах 800—1100° по новесному составу газовой фазы ре- ии восстановления MoS_2 водородом.

2. Уточнены данные, полученные ранее Парравано и Малькуори по оду струи.

3. Показано, что экспериментальные данные удовлетворительно ласуются с вычисленными из выведенного Келли уравнения свободной ргии образования MoS_2.

Московский институт
цветных металлов и золота

Поступила
24.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

M. Guichard, C. R., 130, 137, 1900.
M. Picon, C. R., 189, 96, 1929.
K. Montoro, Atti. Acad. Lincei, [6], 9, 331, 1929.
M. Guichard, Bull. Soc. chim., [4], 51, 569, 1932.
N. Parravano, G. Malquori, Atti. Acad. Lincei, 7, 109, 1923.
K. K. Kelley, Bull. U. S. Bur. Min., № 406, 1937.
И. А. Маколкин, Acta phys. chim. URSS, 13, 361, 1940.
А. Н. Вольский, Основы теории металлургических плавок, Металлургиздат, 1943.
О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, ч. 1, 1950, стр. 304.
В. Льюис и Э. Рэнделл, Химическая термодинамика, Гостехиздат, 1936, стр. 449.

ДИСКУССИЯ

ВЕЛИЧИНА ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНО[С] ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ

Г. К. Боресков

Каталитические свойства твердых веществ правильнее всего характеризов величиной удельной каталитической активности, отнесенной к единице пове ности. Для этого необходимо определять с достаточной точностью величи работающей поверхности катализатора. В случае катализаторов, не однородных составу, в частности катализаторов на носителях, определение поверхности ката тически активного компонента является довольно сложной задачей, требующей особ решения в каждом отдельном случае. В работе А. П. Карнаухова и автора [1] пу измерения адсорбции водорода при 250° была определена поверхность платины, несенной на силикагель. При этой температуре адсорбция водорода на силикагеле ср нительно мала и может быть учтена с достаточной точностью. Количество водоро адсорбируемое в условиях опыта единицей поверхности платины, было установле путем измерения адсорбции водорода на губчатой платине, поверхность которой бы точно определена по низкотемпературной адсорбции аргона.

Н. И. Кобозев высказал ряд критических замечаний по поводу этого метода [Он полагает, что в нашей работе содержатся две принципиальные ошибки:

1) Пользование «адсорбционными изотермами, далеко не достигающими насы ния». По мнению Н. И. Кобозева, это должно приводить к пониженной величине п верхности, получаемой из наших измерений.

2) «Допущение, что удельная адсорбция (на единицу общей поверхности) не за сит от микроструктуры и обработки этой поверхности».

Начнем с разбора первого замечания. Прежде всего надо уточнить, что пон мается под «насыщением изотерм».

Судя по ссылке на рис. 7 в нашей работе [1], Н. И. Кобозев имел в виду отсутстви горизонтального участка изотермы. Это действительно усложняет задачу определени поверхности, но отнюдь не означает, что значительная часть поверхности остается пр этом не покрытой адсорбированным газом. Приведенное в нашей работе исследовани адсорбции водорода на губчатой платине, поверхность которой была измерена по низк температурной адсорбции аргона, показало, что при давлении 650 мм ртути на 1 с поверхности платины адсорбировано 10^{15} молекул водорода, т. е. что поверхнос практически полностью покрыта водородом, хотя изотерма и не горизонтальна. Неболь шой подъем изотерм в области полного заполнения поверхности наблюдается в пода ляющем большинстве исследований адсорбции газов на металлах при повышенны температурах.

Именно поэтому мы и сочли более правильным для определения поверхности пла тины на силикагеле не постулировать определенного соотношения между числом атомо платины на поверхности и числом адсорбированных атомов водорода, а непосредстве но измерить адсорбцию водорода на образце платины с известной поверхностью и пр нять, что и для других исследуемых образцов при равном давлении на единице повер ности адсорбируется столько же молей водорода.

Мнение Н. И. Кобозева, что при этом для поверхности платины мы должны получи обязательно преуменьшенное значение, совершенно не основательно.

Перейдем теперь к рассмотрению второй предполагаемой ошибки. При опре лении поверхности платины, нанесенной на силикагель, мы сделали допущение, ч количество водорода, адсорбируемое на единице поверхности губчатой платины и пла тины на силикагеле при равных давлениях водорода в области больших заполнен одинаково.

Н. И. Кобозев считает это неверным вследствие возможного различия концентр ции активных участков на поверхности этих образцов. Так, он указывает, что п найденных нами размерах кристаллов губчатой платины и платины на силикагеле дли ребер кристаллов в единице веса платины во втором случае в десятки тысяч раз больш чем в первом. Это верно, но Н. И. Кобозев не обращает внимания на то простое обсто тельство, что даже в случае мелких кристаллов число атомов, лежащих на ребрах, с ставляет небольшую долю общего числа атомов поверхности. Поэтому размер кр сталлов и всякого рода структурные дефекты могут сказываться на форме адсорбцио

й изотермы в области малых заполнений, но не должны существенно влиять на количество водорода, адсорбированного на единице поверхности в области давлений, соответствующих практически полному заполнению поверхности адсорбированным водородом.

Таким образом, в условиях наших измерений нет оснований ожидать заметного зличия в адсорбции водорода на исследованных образцах платины.

Кроме разобранных основных критических замечаний Н. И. Кобозев указывает, о возможным источником ошибок в наших измерениях является трудность полного аления водорода с поверхности платины при предварительной тренировке. Эта удность действительно имеет место, и она нами учитывалась с самого начала при зработке метода. С целью достижения возможно более полного удаления водорода с верхности платины мы применяли продолжительную (свыше 60 час.) тренировку разцов в высоком вакууме при 550° С. Это не гарантирует полного удаления водорода поверхности металла, но доля поверхности, занятая водородом после тренировки, велика. Так, Эмметт и Куммер [3] определили путем многократного обмена с дейтеием, что количество водорода, удерживаемое железным катализатором после откачки ри 500°, отвечает покрытию 5% поверхности.

Для проверки полноты освобождения поверхности при тренировке платинированого силикагеля один из образцов был подвергнут тренировке при 600° в течение 64 час. Если бы тренировка при 550° в течение 72 час. не обеспечивала достаточно олного освобождения поверхности, то на образце, подвергнутом тренировке в более естких условиях, адсорбция водорода была бы больше. В действительности количево адсорбированного водорода на этом образце не увеличилось, а даже несколько низилось, в соответствии с уменьшением поверхности платины в результате рекристаллизации. Это дает основание утверждать, что доля поверхности платины, занятая водородом после тренировки, значительно меньше возможной ошибки при измерении оверхности.

Проведенный разбор критических замечаний Н. И. Кобозева показывает необоснованность его вывода, что примененный нами адсорбционный метод не дает возможности количественно характеризовать поверхность платины на силикагеле.

Мы не склонны переоценивать точность нашего метода, усовершенствование которого весьма желательно, но полагаем, что возможные ошибки никак не могут поколебать основной результат измерений, заключающийся в том, что поверхность платины, нанесенной на силикагель, в 4—8 раз меньше величины, отвечающей распределению е в виде монослоя на поверхности носителя.

Правильность этого вывода, повидимому, сознает и сам Н. И. Кобозев, так как кроме критики метода измерения он приводит и возможные объяснения полученных нами результатов, в том числе и предположение об образовании ансамблей с числом атомов платины более четырех.

Мы полагаем, что найденное нами уменьшение поверхности платины по сравнению монослоем связано с образованием кристаллов платины, средний размер которых составляет 50—100 Å. Этот вывод подтверждается рентгеновским исследованием образцов платинированного силикагеля, показавшим во всех случаях отчетливые интерференции, характерные для кристаллической платины. В. С. Чесалова и Н. Г. Севастьянов исследовали образцы платинированного силикагеля с 0,5% платины, нанесенной путем адсорбции из раствора комплексной соли, тетрааммиаката платины, обработанные в течение двух часов при различных температурах [4]. Они установили, что после обработки при 300° и выше на рентгенограммах появляются линии кристаллической платины. Таким образом, в условиях осуществления каталитического окисления двуокиси серы платинированный силикагель безусловно содержит кристаллическую платину.

Вопрос о форме платины на поверхности носителя представляет существенный интерес для теории приготовления катализаторов.

В. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев [5] исследовали каталитическую активность платины, нанесенной на силикагель при концентрациях от 0,03 до 5,13 вес.% в отношении реакции окисления двуокиси серы. Обрабатывая полученные результаты по методам теории ансамблей, они пришли к выводу, что каталитической активностью обладают лишь единичные атомы платины на поверхности носителя. Образования из большего числа атомов, а также кристаллическая платина каталитически неактивны.

В противоположность этим выводам, В. С. Чесалова [4] в нашей лаборатории, исследуя активность различных платиновых катализаторов — проволоки, жести, губчатой платины и платинированного силикагеля, — пришла к выводу, что удельная каталитическая активность, т. е. активность, отнесенная к единице поверхности платины, для всех исследованных образцов приблизительно одинакова. Этот результат показывает, что именно поверхность кристаллической платины обладает каталитической активностью и что эта активность мало зависит от размера кристаллов и предварительной термической обработки.

Н. И. Кобозев пытается в своих замечаниях опорочить этот результат, указывая, что он вытекает из допущения о равенстве количеств водорода, адсорбируемого единицей поверхности различных образцов платины.

Это утверждение неверно, так как адсорбция водорода использовалась только для определения поверхности платины на силикагеле, поверхности же массивной и губча-

той платины измерялись электрохимически и по низкотемпературной адсорбции аргона, т. е. методами, не связанными с допущением о характере адсорбции водорода. Что же касается платинированного силикагеля, то и для него критика нашего метода измерения поверхности платины не спасает теории ансамблей.

Действительно, предположим, что наши измерения поверхности платины на силикагеле неправильны, не примем во внимание результаты рентгеновского исследования, показавшего наличие кристаллической платины, и согласимся с Н. И. Кобозевым, что платина на поверхности силикагеля находится в виде образований, не выходящих за пределы монослоя. Но при этом предположении поверхность платины должна быть в 4—8 раз больше, чем измеренная нами, а удельная каталитическая активная, соответственно, в 4—8 раз меньше. Мы приходим, таким образом, к выводу, что нанесение платины в малых концентрациях на силикагель, т. е. в условиях, способствующих, с точки зрения теории ансамблей, образованию каталитических активных одиночных атомов платины, приводит не к увеличению, а к уменьшению удельной активности.

Еще разительнее выступает противоречие между выводами теории ансамблей и данными опыта при сопоставлении активности одного активного ансамбля (одиночного атома платины), найденной В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозевым [5], с активностью одного атома на поверхности кристаллической платины.

В цитированной работе Н. И. Кобозев и сотрудники характеризовали активность платины в отношении реакции окисления двуокиси серы процентом превращения, достигаемым при скорости потока 50 л/час и исходной концентрации двуокиси серы, равной 6,5%. Они нашли, что при 450° активность одного ансамбля [Pt] равна $3{,}58 \cdot 10^{-18}$% превращения. При этом степень превращения составляла около 80%.

Этот способ характеристики активности для реакции, тормозящейся продуктом, вообще говоря, неправилен, так как определенная таким путем активность зависит от достигнутой степени превращения. Мы все-таки им воспользуемся для целей сравнения активности, чтобы иметь возможность применить без пересчетов данные работы В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозева, и для исключения ошибки будем сравнивать активности при близких степенях превращения. Чтобы полностью исключить сомнения в определении поверхности платины, воспользуемся данными об активности массивной платины. При 450°, скорости 50 л/час и исходной концентрации двуокиси серы, равной 6,5%, степень превращения, равная 80%, достигается при истинной поверхности загруженной в аппарат платиновой проволоки, равной 1800 см².

Отсюда активность, отнесенная к одному атому поверхности кристаллической платины, составляет

$$\frac{80 \cdot 7{,}6 \cdot 10^{-16}}{1800} = 3{,}3 \cdot 10^{-17},$$

т. е. в 10 раз больше активности единичного ансамбля. К тому же результату приводит и более строгий расчет при помощи констант скорости реакции.

Таким образом «активный» ансамбль из одного атома платины, придуманный для объяснения высокой каталитической активности платины на носителях, оказывается менее активным, чем атом платины на поверхности кристаллической платины, лишенной, по мнению Н. И. Кобозева, каталитической активности!

Высокая каталитическая активность платины на носителях, в частности на силикагеле, легко объясняется большой поверхностью тонкодисперсной кристаллической платины, устойчиво сохраняющейся на поверхности носителей, и не требует постулирования особых активных структур.

Подчеркиваемые В. И. Шехобаловой, И. В. Крыловой и Н. И. Кобозевым [6] общность кинетического уравнения и близость энергии активации для крупнокристаллической платины и платины на поверхности носителей при малых поверхностных концентрациях свидетельствуют о том, что в обоих случаях каталитический процесс протекает на поверхности кристаллической платины.

В заключение остановлюсь кратко на возможности рекристаллизации платины на поверхности силикагеля. В работе А. П. Карнаухова и автора [1] было показано, что в результате длительного прогрева (154 часа) платинированного силикагеля с 0,2% платины при 600° удельная поверхность платины уменьшилась на 45%. Мы объяснили это укрупнением кристаллов платины в процессе тренировки.

Н. И. Кобозев полагает, что обнаруженное нами уменьшение поверхности платины в результате тренировки при 600° свидетельствует о наличии в наших образцах аморфной платины. Он считает невозможным рост более крупных кристаллов за счет мелких вследствие высокой энергии, требуемой для перехода атома платины с кристалла на поверхность носителя.

Надо заметить, что рассуждение Н. И. Кобозева справедливо лишь для сравнительно крупных кристаллов. Как известно, с уменьшением размера кристаллов упругость пара возрастает и для мелких кристаллов значительно превосходит величину, характерную для крупного кристалла. Соответственно этому для очень мелких кристаллов должна быть значительно понижена и энергия перехода атомов на поверхность носителя.

Обнаруженное нами явление рекристаллизации и заключается в увеличении размера более крупных кристаллов платины за счет самых мелких, обладающих повы-

ной упругостью испарения. С увеличением размера кристаллов переход атомов сталла на поверхность носителя затрудняется очень резко, и каждой температуре кировки соответствует определенный минимальный размер практически устойчивых оверхности носителя кристаллов платины. Этим объясняется устойчивость тонко- ерсной платины на поверхности носителей, а также приблизительное постоянство еров кристаллов платины в образцах платинированного силикагеля, подвергнутых ировке при одной и той же температуре, независимо от концентрации платины на ителе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

. К. Боресков и А. П. Карнаухов, Журн. физ. химии, 26, 1814, 1952.
І. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 27, 761, 1953.
. Н. Emmett et J. T. Kummer, Journ. de chim. phys., 47, 67, 1950.
. С. Чесалова, Удельная каталитическая активность платины, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1953.
. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.
. И. Шехобалова, И. В. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 1666, 1952.

ОТВЕТ НА ПИСЬМО А. Ф. КАПУСТИНСКОГО [1]

М. Х. Карапетьянц

Появление второго письма А. Ф. Капустинского [1] очень удивляет не только тому, что оно почти не отличается от первого [2],—а на содержавшиеся в нем за чания были даны в [3] хотя и краткие, но исчерпывающие разъяснения, —но, глав образом потому, что сама дискуссия не связана ни с одним важным вопросом. Сут заключается в недоразумении: А. Ф. Капустинский смешивает два обстоятельства факт наличия в литературе приближенного уравнения

$$\frac{\Delta H}{\omega} = a \lg z + b$$

(«правила термохимической логарифмики» А. Ф. Капустинского [4]) и то, что из эт уравнения якобы вытекает уравнение

$$\Delta H_{II} \approx A \Delta H_{I} + B,$$

в котором сопоставляются теплоты образования веществ в двух рядах подобных со нений.

Для устранения всякой возможности взаимного непонимания я вынужден бо подробно осветить те же положения, которые были уже рассмотрены ранее (см. [

Так как оба письма А. Ф. Капустинского по существу написаны для казательства того, что (2) является следствием (1), то можно было бы не рассматри п. 1 его нового письма. Однако целиком его содержание нельзя оставить без за чаний.

Не представляю себе, как можно было иначе понять §1 первого письма А.Ф. Капуст ского в связи с его вступительной частью. Ведь там было написано, что А. Ф. Капуст ский хочет сделать критические замечания по существу статей [5, 6], после чего с шла фраза: «Скажем кратко о самих предпосылках разностных расчетов в термохим Для чего, спрашивается, упоминать о разностных расчетах, не ставя их в прямую св с тем, что подвергается критике? Поэтому были все основания писать, что в § 1 «За чаний» А. Ф. Капустинского содержится мысль о том, что уравнение (2) сводится к кону постоянных разностей; а ведь в [5] и [6] вскользь упоминавшееся уравнение применялось к твердым веществам, а не к разбавленным растворам, к которым от сится этот закон.

Мне кажется, я был прав еще и потому, что А. Ф. Капустинский применял за постоянных разностей [7] к кристаллам (к которым он не применим), причем со ссыл на книгу В. Ф. Лугинина [8], хотя В. Ф. Лугинин в этой книге указывает, закон постоянных разностей действителен, когда «реакции происходят... в разбав ных растворах». Таким образом, в упомянутой работе [7] без каких-либо оговорок пользуется заведомо неточное в данных условиях соотношение.

Позволю себе на этой ошибке А. Ф. Капустинского остановиться несколько п робнее, так как это представляет интерес и в связи с основной — второй частью наст щего письма. Вот несколько строк из того места статьи [7], где речь идет о примене правила логарифмики и закона постоянных разностей к теплотам образования к бонатов и оксалатов подгруппы бериллия (см. воспроизводимый по данным этой ста рис. 1): «Для обоих классов соединений удовлетворительно соблюдается линейно вытекающая из правила термохимической логарифмики,* причем, как и следов ожидать, обе прямые идут параллельно**... Углекислый бериллий занимает бо низкое положение... Соответствующее понижение дано и для экстраполяционного з чения гипотетического безводного оксалата бериллия...»***.

После изложенного ясно, что сомнение А. Ф. Капустинского в том, известны мне «предпосылки разностных расчетов в термохимии», можно переадресовать е

---

* Но разброс точек достигает более 10 ккал, хотя погрешность значений ΔH гораздо меньше (*М. К.*).

** Это вытекает не из правила логарифмики, а из закона постоянных разност который, кстати сказать, упоминается в тексте позднее (*М. К.*).

*** Соответственно закону постоянных разностей, но в противоречии с прави термохимической логарифмики (*М. К.*).

стати, чем же мотивированы эти сомнения? Во-первых, тем, что в критикуемых Ф. Капустинским статьях [5, 6] нет «никакой истории вопроса» и, во-вторых, тем, о я, судя по [9], «неверно понимаю» закон постоянных разностей.

Но, во-первых, в этих статьях я на ΔH специально не останавливался. Упрек имел некоторые основания, если бы закон постоянных разностей не был упомянут в статье, священной тепловым эффектам. Однако и тогда упрек был бы серьезным только в том учае, если бы предмету изложения был предпослан обзор методов расчета ΔH. Если же д «историей вопроса» имеется в виду, что нужно было упомянуть уравнение (1), тому что, по А. Ф. Капустинскому, из него якобы следует (2), то это желание выглят неубедительным и по меньшей мере рапным [даже, если бы А. Ф. Капустиний был прав, т. е. (2) действительно следоло бы из (1)]. Ведь в [5] были перечислены ень многие свойства, для которых справдливо общее уравнение $G_{II} \approx AG_I + B$, не только тепловой эффект, к которому носится частное уравнение (2). Поому невольно вызывает недоумение обятельное требование остановиться в кратй заметке, содержащей всего 1 страницу кста и являющейся предварительным сощением, именно на ΔH, т. е. на одном ойстве из 20 перечисленных.

Во-вторых, если говорить о книге [9], действительно закон постоянных разноей изложен в ней без упоминания Фавра Зильбермана (и связан с именем Н. Е. Хотова, который дал теоретическое обнование этой закономерности), что едва можно квалифицировать как «невеятное понимание закона постоянных разностей» [1]*.

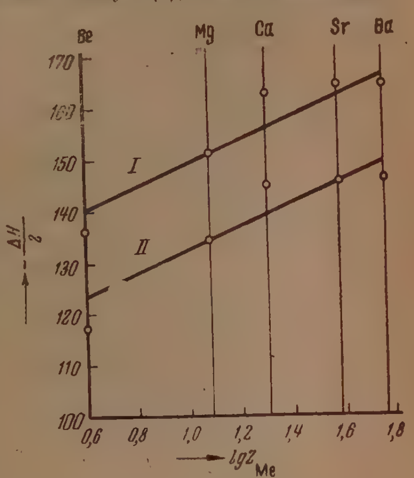


Рис. 1. Стандартные теплоты образования (ккал/г-экв.). *I* — оксалатов и *II* — карбонатов подгруппы бериллия [7]

---

1. Перехожу к основному вопросу дискуссии. Когда я писал в [3], что правило огарифмики относится только к неорганиским соединениям, находящимся в кристаллическом состоянии, то имел в виду следующее. В уравнении (1), по словам его втора, «термодинамика сочетается с кристаллохимией» [4]. Этим недвусмысленно казано, что (1) относится только к кристаллам, что оговорено как в выводе (1)**, так специально подкрепляется рис. 9 и 10 указанной статьи. Кроме того, из рис. 15—17 [4] и 1—5 [10] видно, что (1) практически не применимо к соединениям побочных подрупп. В этом легко убедиться еще и потому, что в последующих публикациях [7, 10—2] А. Ф. Капустинский применял правило логарифмики только к соединениям элентов основных подгрупп (см. также [13]).

Следовательно, можно говорить о том, что уравнение (1) относится только к определенным классам кристаллических неорганических соединений, а уравнение (2), в отлиие от (1), с тем или иным приближением применимо как к твердым, так и к жидким, и азообразным соединениям, как к неорганическим, так и к органическим.

Таким образом, были все основания утверждать, что вывод уравнения (2) из (1) значал бы вывод более общего уравнения из менее общего.

Для того чтобы убедиться в том, что уравнение (2) не вытекает из уравнения (1), статочно рассмотреть хотя бы ряд сходных неорганических соединений, построенный е по признаку переменного z, а по какому-нибудь другому. Так, к соединениям в рях $MeCl_2 \cdot nH_2O$ уравнение (1), разумеется, никакого отношения не имеет, а уравнение) не только применимо, но и дает хорошие результаты.

Уже из всего этого ясно, что уравнение (2), вопреки утверждению А. Ф. Капустинкого, не является следствием уравнения (1).

2. Но можно указать еще на одно важное обстоятельство. Сопоставим, как воспроводят уравнения (1) и (2) опытные данные (разумеется, в тех случаях, когда можно оворить о применимости уравнения А. Ф. Капустинского). Наличие работ, в которых пециально рассмотрен вопрос о соответствии уравнения (1) опытным данным, позволят ограничиться непосредственно ссылками на них.

---

* Вряд ли кто-нибудь стал говорить о том, что А. Ф. Капустинский неверно пoимает закон постоянных разностей только на том основании, что он ошибочно приисал его В. Ф. Лугинину («Лугининым было описано эмпирическое обобщение, нванное законом постоянных разностей» [7]).

** Я совершенно не касаюсь теоретического обоснования уравнения (1), так как тот вопрос выходит за пределы настоящей дискуссии

В. П. Шишокин [14] на основании обширного экспериментального материала пр шел к выводу, что «термохимическая логарифмика Капустинского не может быть те ретически обоснована и практически не подтверждается». Если попрежнему не касать вопроса об обосновании уравнения (1) и принять во внимание, что эта оценка его точнос является несколько пессимистической, все же из текста статьи видно, что прави логарифмики является весьма приближенным. В этом читатель легко может убедить и сам, просмотрев чертежи в статьях А. Ф. Капустинского [4, 7, 10—12]. Правда, в н которых случаях отклонения от $\Delta H/\omega - \lg z$ прямых кажутся незначительным но надо учесть, что на чертежах, приведенных в [4, 7, 10—12], на оси ординат большинстве случаев отложена лишь доля ΔH, т. е., в соответствие с уравнением (1 теплота образования, отнесенная к 1 г-экв.

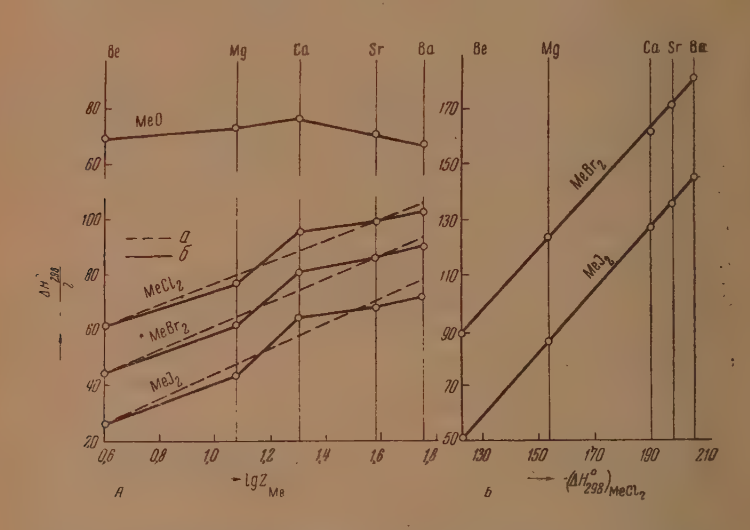


Рис. 2. Стандартные теплоты образования некоторых соединений элементов подгруппы бериллия. *А*: *а* — по уравнению А. Ф. Капустинского; *б* — по литературным данным (ккал/г-экв.); *Б* — по уравнению (2) (ккал/моль)

Автор другой работы В. В. Фомин [15] указывает на незначительную точность расчета по уравнению (1). Эта работа в данном случае представляет дополнительный интерес, так как в ней (на примере галогенидов I и II групп) сделан вывод, что в отличие от уравнения, аналогичного (2), правило логарифмики «не удовлетворяется».

Что касается уравнения (2), то анализ материала по теплотам образования различных веществ свидетельствует о том, что это уравнение большей частью приводит к более точным результатам, чем уравнение (1), несмотря на то, что аргумент уравнения (2) всегда содержит ошибки опыта, и несмотря на то, что влияние, например, таких факторов, как степень дисперсности и компактности отдельных веществ, должно сказаться больше на точности расчета по (2), чем по (1). Не приходится говорить о тех случаях, когда уравнения (2) дает хорошие результаты, а уравнение (1) совершенно не применимо (например, гомологические ряды углеводородов).

3. Вопреки фактам А. Ф. Капустинский утверждает, что повышение точности при переходе от его уравнения к (2) является результатом введения в сопоставление большего числа данных.

Это неверно потому, что отклонения от (1) имеют не случайный, а систематический характер, в чем легко убедиться, например, из приведенных в статьях [4, 7, 10] чертежей.

Можно это показать и несколько иначе: правило термохимической логарифмики жестко связано с логарифмической функциональной зависимостью, в то время как уравнение (2) не содержит такого ограничения. Об этом по существу и было сказано в предыдущем моем ответе [3]. Возможно, из-за его краткости А. Ф. Капустинский не понял содержавшейся в нем мысли. Поэтому поясню примером.

На рис. 2, *А* представлены данные по теплотам образования галогенидов подгруппы бериллия в координатах, отвечающих правилу логарифмики. Из этого рисунка ясно видно, что отклонения от линейной зависимости являются систематическими и лежат далеко за пределами ошибок в значениях ΔH^0_{298}, так как последние, за исключением галогенидов бериллия, не превышают 1 ккал/моль, в то время как на графике до-

гают более 10 ккал/моль. Следовательно, эти отклонения обусловлены тем, что авнение (1) не отвечает фактической зависимости ΔH от z (см. также рис. 1).

На рис. 2, *Б* представлена зависимость, соответствующая уравнению (2). Здесь ки ложатся лучше, чем на рис. 2, *А* (несмотря на удвоенный масштаб по оси цинат), потому, что на этом рисунке иная функциональная шкала. (Последнее етливо видно при сравнении расстояний между вертикалями, отвечающими Mg, Sr и другим элементам, на рис. 2, *А* и *Б*).

К подобным же результатам придем и при рассмотрении вертикалей, отвечающих зличным галогенидам (рис. 3), если даже учесть некоторую неточность значений MeF_2.

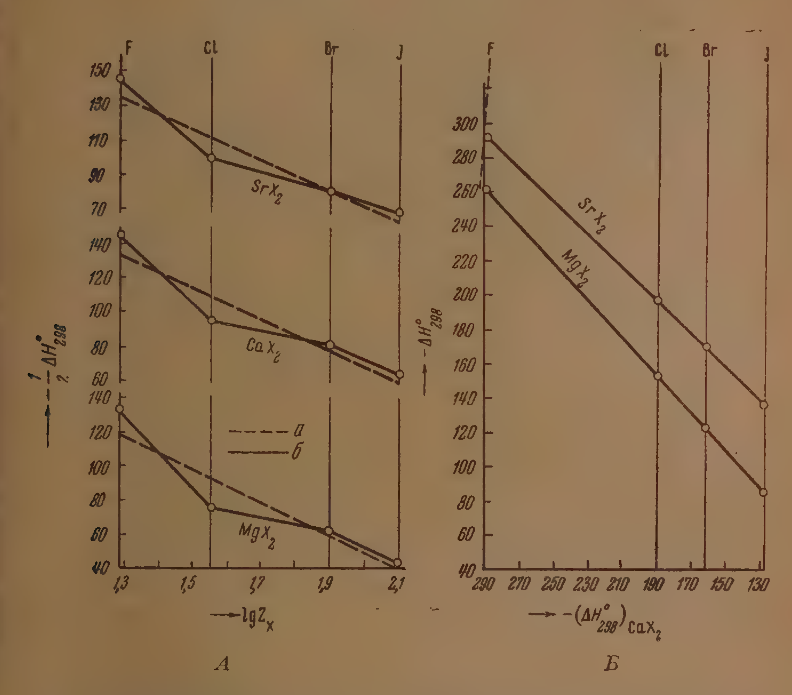


Рис. 3. Стандартные теплоты образования некоторых соединений элементов подгруппы бериллия. *А*: *а* — по уравнению А. Ф. Капустинского; *б* — по литературным данным (ккал-/г-экв.); *Б* — по уравнению (2) (ккал/моль)

Число подобных примеров, разумеется, можно было бы умножить.

Существенно и следующее: если, например, обратиться к окислам рассмотренных ементов (рис. 2), то ход ΔH не только не очень хорошо воспроизводится правилом огарифмики, но для перехода от ломаной линии (с максимумом на ней) к прямой потребуется функциональная шкала, отличающаяся от представленной на рис. 2, *Б*. наче и не могло быть, так как, если бромиды родственны хлоридам, то этого нельзя казать, например, об окислах.

Таким образом, даже для тех соединений, для которых правило логарифмики, по ысли его автора, должно выполняться, в действительности, ΔH не является линейной ункцией lg$z$*.

4. Вновь настаивая на «выводе» (2) из (1), А. Ф. Капустинский не замечает, что этот вывод» свидетельствует лишь о том, что линейное расположение точек при сопоставении теплот образования в двух родственных рядах соединений обусловлено именно одственностью этих рядов, а не тем, является или не является ΔH той или иной

* Хотелось бы подчеркнуть, что указание на различную точность уравнений (1) (2) здесь привлечено лишь как одно из доказательств различия этих уравнений, так ак я, разумеется, далек от мысли отрицать пользу практического применения правила огарифмики (см., например, [9,16]).

функцией того или иного переменного. Действительно, переход к рис. 2, *Б* произойдет при любом (в том числе произвольном) горизонтальном расстоянии между точками, так как на рисунке сопоставляются величины, отложенные на оси ординат рис. 2, *А*. Следовательно, выполнение уравнения (2) никак не связано с тем, является или не является ΔH линейной функцией $\lg z$, т. е. точным или не точным является правило термохимической логарифмики.

Так обстоит дело, почему точки оказались лежащими на $\Delta H_{II} - \Delta H_{I}$ — прямой. Иное дело, как расположены точки на прямой. Именно по этому, а не по предыдущему признаку, — как ошибочно полагает А. Ф. Капустинский, — следует судить, какая зависимость лежит в основе (2). Является ли (1) именно той зависимостью, которая определяет характер расположения точек на $\Delta H_{II} - \Delta H_{I}$-прямых? Разумеется, нет, так как для того, чтобы из двух ломаных (в общем случае) линий $\Delta H = \varphi(\lg z)$ получить прямую $\Delta H_{II} = f(\Delta H_{I})$, необходимо осуществить (на рис. 1; 2, *А* и 3, *А*) горизонтальный сдвиг точек, т. е. отказаться от функциональной шкалы, отвечающий правилу термохимической логарифмики, и перейти к другой функциональной шкале.

5. А. Ф. Капустинский указывает, что уравнение (1) можно распространить на теплоты гидратации [17] и теплоты ионизации [18]. Но это ровно ничего не меняет, так как от этого «вывод» (2) из (1) не делается хоть сколько-нибудь убедительным. Я не буду обсуждать правомерность чисто механического переноса уравнения (1) на другие свойства и другие объекты (в [17] и [18] нет ни теоретических мотивировок, ни увязки с выводом (1), данным в [4]); отмечу лишь, что картина, изображенная на рис. 2 и 3, сохранится и для других свойств. Если бы кто-либо воспользовался формой уравнения (1) для расчета других величин (например, энергий решетки, теплот растворения и т. д.), то, разумеется, также ничего бы не изменилось, так как охват уравнением (1) большего экспериментального материала (даже опуская точность этого охвата) не приблизил бы его к уравнению (2): последнему в общем случае попрежнему отвечала бы другая функциональная шкала.

6. Остатся добавить немногое. А. Ф. Капустинский считает, что «вывод» (2) из (1), изложенный им в первом письме [1], столь же правомерен, что и вывод уравнения $d\ln P/dT = \Delta H/RT^2$ (а) из уравнения $\Delta H = \Delta VT\partial P/\partial T$ (б). Но, во-первых, переход от (б) к (а), как известно, связан с физически обоснованными допущениями, а «переход» от (1) к (2) основан только на исключении аргумента уравнения (1); во-вторых, первый вывод означает переход от точного уравнения к приближенному, а второй — означал бы переход от менее точного к более точному уравнению. Какая же тут аналогия?

Пример с искаженным уравнением Гиббса — Гельмгольца также, разумеется, не делает убедительным «вывод» (2) из (1), а лишь уводит в сторону от существа вопроса. Следующее за ним заключение столь же необоснованно, как и указанный пример. Поэтому на них можно не останавливаться.

В заключение хочется еще раз подчеркнуть, что если бы А. Ф. Капустинский не смешивал два разных обстоятельства, о которых упоминалось в начале настоящего письма, то удалось бы избежать этой мало плодотворной дискуссии. Кроме того, следует отметить, что принятая А. Ф. Капустинским форма изложения и категоричность немотивированных суждений, так же как и многократное приписывание мне невысказанных мной положений, не сделали убедительным то, что он стремился доказать.

В статье показано, что, вопреки утверждению А. Ф. Капустинского, уравнение, в котором сопоставляются теплоты образования веществ в двух рядах подобных соединений, не является следствием правила термохимической логарифмики А. Ф. Капустинского.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1720, 1955.
2. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1125, 1955.
3. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 1326, 1955.
4. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 568, 1948.
5. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **27**, 934, 1953.
6. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 1136, 1954.
7. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 337, 1950.
8. В. Ф. Лугинин, Краткий курс термохимии, М., 1903, § 6.
9. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
10. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 581, 1948.

.. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 218, 1952.
.. Ф. Капустинский и. М. С. Стаханова, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 587, 1954.
. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1951, стр. 230.
. П. Шишокин, Журн. физ. химии, 24, 745, 1954.
. В. Фомин, Журн. физ. химии, 28, 1896, 1954.
. Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике, осхимиздат, 1953.
. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Курн. физ. химии, 27, 433, 1953.
. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 648, 1949.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О МОЗАИЧНЫХ БЛОКАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА

Н. А. Шишаков

Были высказаны предположения, что силикатные стекла [1], а также кристал ческий кварц [2] обладают мозаичной (зернистой) структурой. Основанием для так предположений послужили опыты с обработкой порошков этих веществ водой, прив шие к заключению, что при этом явления пептизации (измельчения частиц под д ствием воды) происходят благодаря такому зернистому строению. Тогда же по скоро оседания частиц было найдено, что линейные размеры имеют порядок 1000 Å—в сог сии с другими соображениями.

Целью настоящей работы было, во-первых, проверить правильность выводо величинах частиц при помощи электронного микроскопа и, во-вторых, выясн природу продуктов пептизации кристаллического кварца.

Для электронно-микроскопического исследования были взяты частицы криста лического кварца и частицы плавленого кварца (кварцевого стекла), полученн в результате пептизации водой и остававшиеся во взвешенном состоянии в воде т месяца. Капля такой суспензии помещалась на тонкую целлулоидную пленку на шай с малым отверстием и после испарения воды использовалась как объект электро микроскопического наблюдения. Полученные на электронном микроскопе негати увеличивались в несколько раз оптически, так что общее увеличение составляло пр мерно 20 000.

Из приведенных фотографий (рис. 1, 2) видно, что размеры частиц колеблются 500 до 2000 Å, что подтверждает справедливость прежних заключений. Отсутств каких-либо признаков правильной огранки у частиц кварцевого стекла (рис. 1, представляется вполне естественным. Частички, происшедшие от кристаллическо кварца (рис. 1, *б*), если отвлечься от наблюдающихся местами прямых линий по гра цам теней, в основном также, повидимому, не имеют правильной формы.

Для получения сведений об атомном строении таких высокодисперсных части кристаллического кварца при помощи рентгеновских лучей упомянутая тонкая взве подвергалась дальнейшему длительному отстаиванию. Из накопленного таким об зом осадка спрессовывались обычным путем столбики для рентгенографировани цилиндрических камерах. Для сравнения производилась рентгеносъемка также и о разцов из более крупнокристаллического кварца, получавшихся из взвесей возраст 15 мин. В последнем случае можно было ожидать, что структура кварца не измени Из сравнения рентгенограмм мы видим, что, несмотря на крайне высокую степ пептизации за 90 дней, частички по своей природе остаются прежним кристаллическ кварцем.

Эти опыты с кристаллическим кварцем показывают, что его мозаичные блочки имеют правильной огранки, как в случае других реальных кристаллов. Отсюда с дует, что содержащиеся в кристаллах микротрещины, обуславливающие различн свойства кварца, имеют беспорядочное расположение.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступило
22.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шишаков, ДАН, 20, 457, 1938; Вопросы структур силикатных сте Изд-во АН СССР, 1954.
2. Н. А. Шишаков, ДАН, 23, 791, 1939.

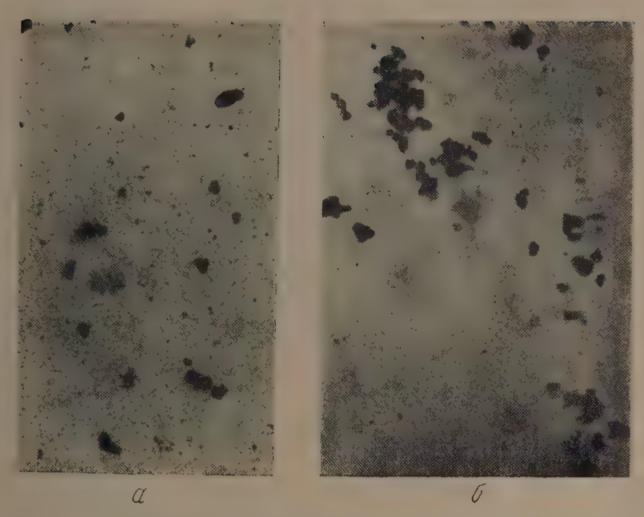


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки с высушенных на целлулоидной пленке крайне тонких суспензий: *а* — плавленого кварца; *б* — кристаллического кварца. Судя по тому, что увеличение в данном случае известно, размеры зерен составляют примерно 1000 Å

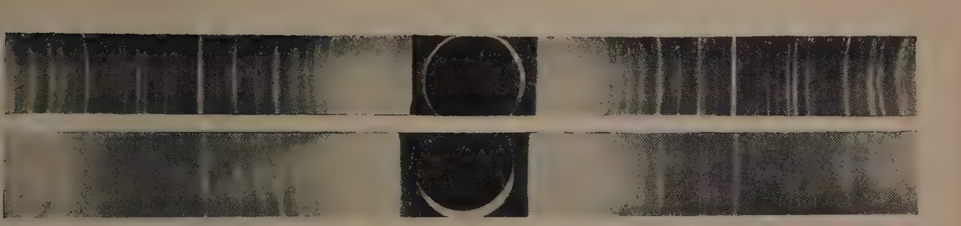


Рис. 2. Рентгенограммы от порошков кристаллического кварца, полученные на нефильтрованном железном излучении в камере диаметром 57,3 мм: *а* — порошок, полученный из взвеси возрастом 15 мин.; *б* — порошок из взвеси возрастом 90 дней (величина частиц примерно такая же, как на электронно-микроскопическом снимке, приведенном выше)

ХРОНИКА

Т. ГРОТТУС И ЕГО ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

(К 150-летию первой теории электролиза)

В этом году исполняется 150 лет с момента появления первой теории электролиза, орая пользовалась широким признанием и распространением до конца XIX в. юателем этой теории является выдающийся литовский химик и физик Т. Гроттус. Христиан Иоганн Дитрих* фон-Гроттус [1—14]** родился 20 января 1785 г. 803 г. он поступил в Лейпцигский университет, где пробыл всего 6 месяцев, затем еехал в Париж. Здесь он поступил в Политехническую школу, где слушал лекции их известных французских ученых, как Бертолле, Фуркруа и др. В сентябре 1804 г. ттус отправился в Италию. Вначале он жил в Риме, затем в Неаполе, где оставался конца 1805 г. В 1808 г. Гроттус вернулся на родину в имение матери (Пасвальский ι, ныне Литовская ССР), где и прожил до конца своей жизни. Бо́льшую часть эго времени он уделял химическим исследованиям. Умер Гроттус 14(26) марта г.

В 1805 г., живя в Неаполе, Гроттус сильно заинтересовался тогда очень популяр- вопросом — изучением гальванических явлений. В то время вызвали сенсацию ты Паккиани [15—16], который утверждал, что получил при гальваническом раз- ении воды соляную кислоту на положительном полюсе. Гроттус решил повторить опыты. Одно обстоятельство, а именно выделение составных частей воды отдельно зличных полюсов при электролизе, отвлекло его внимание от опытов Паккиани, перенес центр тяжести всей своей работы на объяснение этого явления. Его преж- его заинтересовал механизм электролиза. Свои теоретические положения и опыт- данные по этому вопросу он изложил в статье «Заметка о разложении воды и ра- енных в ней тел при помощи гальванического электричества», которая принесла большую известность. Взгляды, изложенные в этой работе, сделались вскоре обще- нанными и оказали исключительно большое влияние на развитие теоретических ставлений об электролизе и учения о растворах. В указанной работе Гроттус поста- перед собой задачу — дать общую теорию разложения жидкостей при электроли- то была нелегкая проблема. Многие выдающиеся химики и физики того периода и, Волластон, Риттер и др.) потратили немало сил для ее решения.

Как известно, в 1800—1803 гг. работы Никольсона и Карлейля, Риттера, В. В. Пет- , Дэви показали, что при электролизе воды на полюсах выделяются кислород и род. При этом удалось точно определить объемное отношение, в котором образу- газы при электролизе воды. При электрохимическом разложении наименее понят- было кажущееся передвижение продуктов разложения и выделение каждого из отдельно на полюсах. То и другое требовало какого-то объяснения, которое, ко, не легко было дать. Риттер [17] считал, что вода представляет собой простое , которое на положительном полюсе целиком превращается в водород, а на от- тельном — в кислород***.

Г. Дэви**** в 1806 г. объяснял явления электролиза и процесс выделения из воды дельности кислорода и водорода следующим образом:

«Кислород части воды притягивается положительной поверхностью, в то время входящий в состав воды водород ею отталкивается; обратный процесс происходит ицательной поверхности; в середине или в нейтральной части цепи должно про- ти воссоединение оттолкнутых веществ» [19].

---

* В Италии переменил имя на Теодор.

** В статье [14] приведен список работ Т. Гроттуса.

*** Гроттус в 1808 г. дал опровержение взглядов, по которым вода считалась тым телом [18].

**** Дэви принял гипотезу Гроттуса, хотя в своих работах не упоминает имя ее ра. В 1806 г. он пишет, что при электролизе «вполне естественно предположить, нергия притяжения и отталкивания передается от одной частицы к другой частице же рода таким образом, что в жидкости устанавливается проводящая цепь и что етственно этому происходит и продвижение» ([19], стр. 59).

Фуркруа, Вокелен, Тенар и др. утверждали, что вода разлагается на одном толь положительном полюсе, на котором выделяется только кислород. Некоторые учен считали, что в то время как кислород воды выделяется на цинке (положительны полюс), водород ее «незримо» проводится через жидкость к платиновой проволо (отрицательный полюс). «Это предположение, — пишет Гроттус, — действ тельно дает возможность судить о том, к каким отчаянным средствам иногда прибега человеческий ум, если он не знает другого выхода» [20, стр. 157].

Нужно было дать ответ на основной вопрос — происходят ли оба пр дукта разложения воды (кислород и водород) от одной и той же молекулы воды, и от различных молекул воды, т. е. нужно бы объяснить факт появления на полюсах кислор да и водорода на больших расстояниях друг друга. Сам Гроттус в работе 1805 г. зада вопрос, «что же стало с водородом на том мест где ничего кроме кислорода не наблюдается, наоборот, что стало с кислородом на том мест где появляется только водород?» Для объясн ния всех этих явлений Гроттус исходит следующих соображений: «наблюдение н действием вольтова столба, — пишет он, вызвало во мне идею, что подобная же поля ность (в вольтовом столбе одна пластин заряжена положительно, другая отрицатель могла бы образоваться между молекулами вод если на них действует такой же электрическ агент. И я должен сознаться, что для меня это было лучом света» [21].

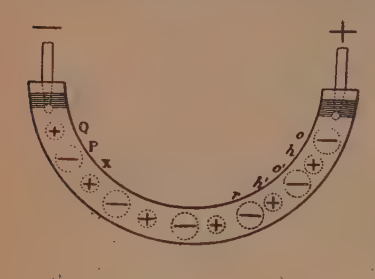


Рис. 1

Принимая, что молекула воды полярна, Гроттус считал, что при электролизе п исходит деление молекулы на одну частицу, заряженную отрицательно, и другую заряженную положительно, которые и притягиваются к полюсам. Движение заряж ной частицы происходит под влиянием как притягивающей, так и отталкивающей сил центры действия которых находятся на полюсах.

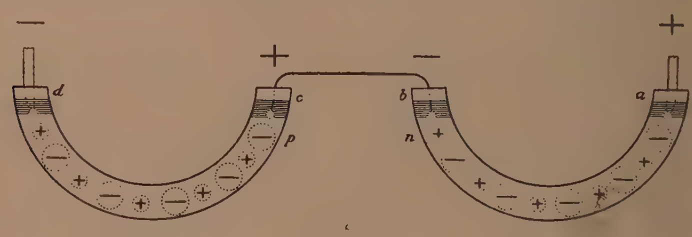


Рис. 2

Гроттус описывает механизм электролиза следующим образом: «рассмотрим не торое количество воды, состоящей из кислорода, изображенного отрицательным з ком (—), и из водорода с положительным знаком (+) (рис. 1,2). Как только пропуст в эту воду гальванический ток, обнаруживается электрическая полярность меж атомами, так что они как бы образуют полный действующий столб. Одновреме все атомы кислорода, находящиеся на пути тока, устремляются к положительно полюсу, в то время как все атомы водорода, встречающиеся на том же пути, бу пытаться достичь отрицательного полюса. Отсюда следует, что если изображен через oh* молекула отдает свой кислород о стеклянному электричеству проволо то ее водород h тотчас же опять окисляется благодаря прибытию другого атома кис рода o′, водород которого h′ соединяется с r и т. д. То же самое происходит в проти положном направлении с молекулой воды QP, которая, после того как она отдала с водород смоляному электричеству проволоки, вскоре регидрогенизируется, благод прибытию атома X. Это переменное чередование разложений и соединений элемен воды продолжается до тех пор, пока она полностью не разложена» ([21] стр. 9).

Гроттус считал, что во время всего этого процесса разлагаются только те мо кулы воды, которые находятся у полюсов, в то время как все другие, находящи между полюсами, будут взаимно обменивать свои составные части, не изменяя св природы.

В 1808 г. была опубликована статья Гроттуса «Химико-гальванические наблю ния» [22], в которой он еще раз отметил, что разложение воды гальваническим элект

---

* Согласно представлениям того времени вода состояла только из двух атом одного атома водорода и одного кислорода.



Т. ГРОТТУС
1785—1822

твом происходит в двух различных молекулах. «Это мнение,— пишет Гроттус,— щепринято и согласуется с теорией, которую я позволю себе предложить ученым».

В этой работе он подчеркивает свою основную мысль, которая лежит в основе их его теоретических представлений. Он пишет:

«Природа не может ни создавать, ни уничтожать, так как количество вещества не личивается, не уменьшается; напротив того, они все подвержены взаимному обмену ментов, и если наблюдать чудесное действие электричества, которое часто действует крытой форме, хотя оно повсюду распространено, то нельзя не видеть в нем одного наиболее сильно действующих агентов в великом царстве природы» ([22], стр. 17).

Заслуживает большого внимания последний параграф этой статьи, в которой Грот высказал свой взгляд на природу химического сродства. Он считал, что явления льванического электричества тесно связаны с химическими явлениями и что послед зависят от первых, т. е., как он пишет, от «электрических напряжений, вызывае х взаимным соприкосновением тел, находящихся в химическом взаимодействии». этому, по мнению Гроттуса, ученые при изучении природы химического сродства жны точно ознакомиться с законами «этих напряжений для всех тел и при всех возможных обстоятельствах».

В заключение своей статьи Гроттус пишет: «Правда, мы до сих пор еще не обла ем столь совершенными аппаратами, чтобы точно измерить электрическое состояние, зываемое взаимным соприкосновением в телах; однако тем более желательно, чтобы следователи направили свой ум преимущественно на эту точку, которая может быть изнана (если я могу так выразиться) центром тяжести (Centrum gravitatis) всех мических явлений» ([22], стр. 18). Гроттус вообще полагал, что, когда соприкасают два вещества, которые могут химически действовать друг на друга в определенных ловиях, то «всегда имеет место полярное расположение легкоподвижных ементарных частей последнего (жидкого или газообразного тела), между которыми происходит «электрическое напряжение».

Гроттус, таким образом, был одним из первых, кто высказал чрезвычайно плодо орную мысль о тождестве химических сил с электрическими.

В последующих своих работах Гроттус оспаривает положение Дэви, высказанное в 1806 г., что электрические притяжения, действующие между массами тел, являют причиной химического взаимодействия веществ. Гроттус пишет: «Я осмеливаюсь, противоположность Берцелиусу* и Дэви, заключить, что электрическое поведение асс тел по отношению друг к другу по крайней мере не всегда находится в соотно ении с электрическими свойствами находящихся в химическом взаимодействии ементарных частей».

Отмечая, что электричество соприкасающихся масс по своей природе и интенсив ости не соответствует химическим свойствам этих масс, Гроттус полагает, что заклю ение Дэви, по которому «электрическое поведение масс тел» обуславливает каждое имическое явление, является весьма проблематичным.

«Если бы пожелали,— пишет далее Гроттус,— обосновать электрохимическую истему преимущественно на наблюденном Дэви электрическом поведении масс тел, бладающих химическим сродством друг к другу, то это основание вряд ли было бы состоянии выдержать тяжесть здания», которое «распадается вдребезги» от экспери ентальных фактов. Таким образом, по Гроттусу, химическое сродство зависит не от электрического поведения масс тел», а от «электрического поведения» разнородных ементарных частей.

6 ноября 1818 г. Гроттус доложил Курляндскому обществу литературы и искусства большую работу «О химическом действии света и электричества» [20], в которой он злагает свои взгляды на причину действия лучей света на вещество. Здесь он разъяс яет общий вопрос о связи между цветностью луча и его фотохимическим действием; ри этом он приходит к заключению, что действует только тот цвет, который яв яется противоположным цвету тела**.

Мы оставляем в стороне дальнейшее рассмотрение работ Гроттуса в этой области, ак не относящихся непосредственно к затронутой нами теме. В названной работе Гроттуса, днако, имеется целая глава «Об электрохимии», представляющая для нас большой инте ес. Здесь он как бы подводит итог своим работам в области электрохимии. Он привел бедительные опыты в доказательство справедливости своей теории и развил далее ряд

---

* По поводу работ Берцелиуса и своих собственных Гроттус писал в 1818 г.: Я охотно признаю, что моих незначительных знаний было бы недостаточно, чтобы азвить электрохимическую систему с ученой осмотрительностью и остроумием, как то действительно удалось достойному уважения исследователю закона соотношений лементов в соединении (Берцелиусу. — *Ю. С.*). Если я в 1807 г. не пытался дать хотя бы набросок электрохимической системы, то это произошло лишь потому, что я всегда адеялся суметь доказать действие полярного электричества во всех химических яв лениях. Но это не удалось до сих пор ни мне, ни кому-либо другому» [10], стр. 92.

** Гроттусом был также сформулирован фотохимический закон поглощения: только те лучи, которые телом поглощаются, могут вызвать фотохимический процесс. Этот закон принято считать за один из основных законов фотохимии.

важных положений о жидком состоянии и, главным образом, о состоянии молекул растворенного вещества и воды в растворе.

По Гроттусу элементарные частички в растворе полярно притягиваются и отталкиваются по всем сторонам от соседних элементарных частичек. В результате этого в частичке происходит постоянный обмен «гетерогенных элементов», который Гроттус представляет при помощи элементарно-полярного цикла



([20], стр. 161). Молекулы воды располагаются, как пишет Гроттус, «по полярно-электрическим законам», а именно таким образом $\pm\mp$. Гроттус считает, что это как-раз то положение, при котором может происходить постоянный взаимный обмен элементарных частей воды, и в этом, по его мнению, заключается существенный признак ее жидкого состояния при температуре, достаточной «для поддержания необходимой степени полярно-электрического напряжения». Когда вода замерзает, полярное расположение может остаться тем же, не происходит лишь взаимный обмен элементарных частей. Эти части каждого тела, по мнению Гроттуса, имеют свои электрические полюсы, благодаря которым они сцепляются. Однако и после образования химического соединения элементарные частички тел сохраняют взаимное «электрическое напряжение». На основе этого Гроттус считает, что «атомистическое представление о соединениях тел правильно; учение о пропорциях Дальтона — Берцелиуса также дает весьма убедительные доказательства последнего» ([20], стр. 165).

Далее он говорит о том, что благодаря разнородным элементарным частицам, находящимся в самой жидкости, в ней самой «должен постоянно действовать гальванизм», который не вызывает никакого химического взаимодействия лишь потому, что все при этом действующие «элементарные электрические силы находятся в равновесии». Гроттус пишет, что, «как только это равновесие нарушится, тотчас же обязательно наступает химический эффект». При действии тока происходит «перерыв в постоянно происходящем между элементарными частицами воды бесконечном кругообразном движении или (иными словами) направление его в конечное линейное».

Гроттус опытным путем нашел, что в различных неводных растворах (в спирте, масле и др.) электролиз значительно замедляется. Лучший проводник — водные растворы солей, кислот и оснований при определенной концентрации.

Он пишет: «...если вместо воды применяется другая среда, трудно или совсем не разлагаемая полярным электричеством в столбе при замкнутом токе, то осаждение металла не только приостанавливается, но даже приостанавливается в том соотношении, в котором от жидкости отнимается вода, и наоборот» ([20] стр. 165).

При растворении соли в воде происходит включение частичек распавшейся соли «в бесконечно деятельный гальванический круг молекул воды». «Это включение,— пишет Гроттус,— должно, без сомнения, повысить гальваническую молекулярную деятельность воды, и, именно, благодаря этому увеличивается ее электропроводность». Например, при растворении поваренной соли Na(+), Cl (—) атомы этой соли будут соединяться с атомами воды следующим образом $\mp\pm$, при этом возникает кругообразное гальваническое молекулярное движение ([20], стр. 166).

Растворение соли Гроттус рассматривает, таким образом, как электрохимический процесс, так как оно заключается: 1) в способности ее расщепляться на свои «полярно-электрические элементарные частицы»; 2) «в участии этих элементов соли в гальванической деятельности молекул воды»...; 3) соли, которые не способны к этому участию, Гроттус называл нерастворимыми.

Нетрудно видеть, что Гроттус по высказанным им взглядам является предшественником молекулярно-кинетической и электролитической теории. Это легко заметить, если сравнить высказывания Гроттуса о «постоянном взаимном обмене» атомов кислорода и водорода различных молекул воды с положениями Вильямсона [23] и Клаузиуса [24].

Представления Гроттуса о том, что расщепление молекул на элементарные составные части, как, например, молекул воды, так и молекул растворенной в ней поваренной соли, происходит уже до всякого действия электрического тока, приводят его к тому, что, «так как элементарные частички... полярно соединяются и отталкиваются по всем направлениям от близлежащих элементарных частичек, то, может быть, происходит постоянный обмен разнородных элементов». Эти положения через много лет легли в основу теории электролитической диссоциации, развитой С. Аррениусом [25].

Следует отметить, что важная мысль Гроттуса о том, что в растворе происходит самопроизвольный обмен частиц, а следовательно, разложение электролита без всякого содействия тока, не была, однако, далее развита. Наиболее известные ученые того времени (Дэви, С. де-ля-Рив, Фарадей и др.) считали, что разложение электролита в растворе происходит только под действием тока. Впоследствии такой взгляд был приписан и самому Гроттусу. В обзорных статьях и работах по истории электрохимии

П. Соколов, И. А. Каблуков, Джонс и др.) получило распространение ошибочное ние, согласно которому отличительная черта теории Гроттуса заключается в том, пока нет электролиза, каждый ион связан с другим ионом и прочно им удерживает- Для того чтобы наступил электролиз, необходима определенная разность потен- лов, при которой электрические силы в состоянии преодолеть химическое притя- ие между противоположными ионами в молекулах электролита. Между тем сам ттус в своих работах нигде об этом не говорит.

Теория Гроттуса о механизме электролиза получила в свое время быстрое призна- и широкое распространение. Уже при его жизни она излагалась в учебниках по ике и химии*. Можно сказать, что вплоть до 80-х годов прошлого столетия теория ктролиза Гроттуса считалась общепризнанной**; например, в «Физической хи- » Н. Любавина [26] мы находим весьма подробное изложение этой теории. Помимо й фундаментальной основной идеи, которая сделала имя Гроттуса известным, в его ктрохимических работах содержится целый ряд мыслей и наблюдений, которые не еряли своего интереса и в настоящее время. К их числу относятся, например, идеи м, что электродные процессы представляют собой акты окисления и восстановления; язи окислительно-восстановительных процессов с обменом электричества; что ические процессы имеют электрическую природу; что правильно измеренные ности электрических напряжений являются мерой химического сродства; что в естных случаях реакционная способность и электропроводность идут параллельно ругие.

Из электрохимических наблюдений Гроттуса представляют интерес также его мыс- относительно пассивного железа, о гальваническом серебрении или золочении кла и т. д.

Вместе с Дэви и Берцелиусом Гроттус сыграл, несомненно, большую роль в уста- влении и развитии электрохимической теории, которая вплоть до 40-х годов XIX в. льзовалась широким распространением и всеобщим признанием.

Гроттус был исследователем с чрезвычайно сильно развитой научной фантазией. огие его предположения, догадки, правда, не оправдались. Некоторые его наблю- ния и положения оказались неправильными. Однако если учесть уровень знания о времени, ограниченность вспомогательных средств, недостаточное личное общение ругими исследователями, трудности получения литературы по исследуемым им во- осам, то нельзя не удивляться тем результатам, к которым пришел Гроттус в своих дающихся научных исследованиях.

Ю. И. Соловьев

Академия наук СССР
Институт истории
естествознания и техники
Москва

ЛИТЕРАТУРА

. П. И. Вальден, Очерк истории химии в России, Одесса, 1917, стр. 435, 437, 460.
. П. И. Вальден, Теории растворов в их исторической последовательности, Петрг., 1921, стр. 85—89.
. Ф. Розенбергер, История физики, часть III, вып. 1, ОНТИ, М.—Л., 1935, стр. 123.
. И. А. Каблуков, Очерки из истории электрохимии за XIX век, М., 1901.
. В. Оствальд, История электрохимии, Спб., 1911.
. П. С. Кудрявцев, История физики, Учпедгиз, М., 1948, стр. 415.
. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 22, 355, 1953.
. Allgemeine deutsche Zeitung im Russland, № 65, от 21 марта 1922 г.— Некролог Гроттуса.
9. J. Fr. v. Recke u. K. Ed. Napiersky, Allgemeines Schriftsteller- und Gelehrten-Lexikon der Provinzen Livland, Esthland und Kurland, Mitau, 1829.

* Уже в 1818 г. Гроттус был принужден жаловаться, что он забыт как автор, в то ремя как его теория как «само собой понятная» перешла в учебники.

** Идея о переносе электричества по Гроттусу и после появления теории электро- итической диссоциации Аррениуса высказывалась неоднократно различными ис- ледователями в области электрохимии растворов. Так, Данеэль [27] объяснял ысокую подвижность ионов водорода и гидроксила в растворе, в котором электролит растворитель имеют общие ионы, при помощи теории Гроттуса, т. е. путем обмена онов внутри молекулы растворителя. Теория Гроттуса была применена Р. Лорен- ем [28] для объяснения механизма переноса электричества в расплавленных солях, огда электролит и растворитель имеют общие ионы. Исключительно высокое значение одвижностей H^+ и OH^--ионов, в 3—5 раз превышающее подвижности всех других онов в водных растворах, впоследствии неоднократно являлось предметом обсуж- ения [29—32].

10. R. Luther u. A. v. Oettingen, Abhandlungen über Elektrizität und Licht, T. Grotthuss. Ostwald's Klassiker, № 152, Leipzig, 1906.
11. O. Clemen, Arch. f. d. Gesch. d. Naturw. u. d. Technik, 7, 377, 1916.
12. K. Wagner, Zs. f. Naturwiss., 3, 119, 1936.
13. W. Ostwald, Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896, стр. 307—317.
14. A. Zvironas, «Gamta», Kaunas, 3, 211, 1938.
15. Ф. Паккиани, Технол. журнал, 2, ч. 3, 138, 1805.
16. А. Шерер, Технол. журнал, 4, ч. 1, 94, 1807.
17. J. Ritter, Journ. f. Chem. u. Phys, 1, 410, 1801.
18. T. Grotthuss, Journ. f. d. Phys., Chem. u. Mineral, 7, 703, 1808.
19. Г. Дэви, О некоторых химических действиях электричества, Гос. технико-теорет. изд-во, М.— Л., 1933, стр. 60—61.
20. T. Grotthuss, S., Über die chemische Wirksamkeit des Lichtes und der Elektrizität, Leipzig, 1906 (Ostwald's Klassiker, № 152), стр. 94—181.
21. T. Grotthuss, Die Zersetzung des Wassers und der in ihm gelösten Körper durch galvanische Elektrizität, Leipzig, 1906 (Ostwald's Klassiker, № 152 стр. 3—12).
22. T. Grotthuss, Galvanische Beobachtungen, Ostwald's Klassiker, № 152, стр. 13.
23. A. Williamson, Lieb. Ann., 77, 45, 1851.
24. R. Glausius, Pogg. Ann., 101, 338, 1857.
25. S. Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes., ч. I—II, Stockholm, 1884. См. также: Zs. f. phys. Chem., 1, 631, 1887.
26. Н. Любавин, Физическая химия, Спб., 1877.
27. H. Danneel, Zs. f. Elektrochem., 11, 249, 1905.
28. R. Lorenz, Zs. f. phys. Chem., 79, 63, 1912.
29. E. Hückel, Zs. f. Elektrochem., 34, 546, 1928.
30. М. С. Скапави-Григорьева. К вопросу об исключительной подвижности водородного и гидроксильного ионов в водных растворах. ЖРФХО, 60, 1459, 1928.
31. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.
32. А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 29, 1725, 1955.

СОВЕЩАНИЕ ПО ВОДОРОДНОМУ ОБМЕНУ

5—7 мая 1955 г. в Киеве при Институте физической химии им. Л. В. Писаржев-
ого АН УССР состоялось дискуссионное совещание по механизму водородного
мена.

Изотопный обмен водорода привлекает особое внимание как наиболее простой
вободный от посторонних искажений случай весьма распространенных в химии реак-
й, связанных с перемещениями водорода. Механизм водородного обмена тесно свя-
 со все еще неясным механизмом протолитических реакций (например, диссоци-
ии кислот, гидролиза, кислотно-основного катализа), многих окислительно-восста-
вительных реакций органической химии, реакций гидрирования и др. Изучение
дородного обмена в зависимости от строения молекул уже дало ряд важных резуль-
тов для теории химического строения. В СССР водородный обмен детально изучается
ряде лабораторий. При этом в представлениях о его механизме остались нерешен-
е вопросы и в некоторых случаях возникли противоречия. Совещание имело целью
удить разные точки зрения и наметить пути дальнейших исследований в этой
асти.

Ниже приводится краткое содержание сделанных на Совещании сообщений.

А. И. Ш а т е н ш т е й н (Москва) сообщил новые данные по обмену в ряде за-
щенных углеводородов. Скорость обмена сильно зависит не только от кислотности
еды, но и от её диэлектрической постоянной, как показывает сравнение обмена в DF,
Br, D_2O, N_2D_4 и ND_3. Электронно-акцепторные заместители ускоряют обмен с основ-
ми донорами и замедляют его с кислыми. Обратно действуют электронно-донорные
местители. Все эти данные указывают на то, что обмен в растворах идет по обычному
ханизму кислотно-основного катализа с промежуточным образованием реакционного
мплекса за счет водородных связей. Его прочность и концентрация определяют ско-
сть обмена. В предельных случаях комплексы распадаются на свободные сольватиро-
нные ионы. Обмен в насыщенных углеводородах не представляет исключений и не
язательно связан с окислением, как предполагает Д. Н. Курсанов. Например, цикло-
ксан обменивается с DBr. Лишь в частном случае обмена с таким сильным окисли-
лем, как D_2SO_4, обмену сопутствует окисление.

А. И. Б р о д с к и й (Киев) изложил свои представления о механизме водород-
го обмена в растворе, который различен в зависимости от наличия или отсутствия
поделенных электронных пар около атома X в связи X — H. В первом случае не
ебуется разрыва ковалентных связей, энергия активации мала, обмен идет при всех
ловиях быстро и не связан с электролитической диссоциацией. Во втором случае
апример, в связях C — H) возможность и скорость обмена определяются строением,
местителями, кислотностью среды и др. Обмен этого типа идет разными путями, из
торых наиболее типичны: через диссоциацию на ионы и через промежуточный элек-
офильный комплекс (диссоциативный и ассоциативный механизм). В подтверждение
их представлений докладчик привел в дополнение к прежним данным ряд новых из
бот 1953/54 г. и, в частности, данные Кварта о неизмеримо быстром обмене между
иртами и водой в газовой фазе, где ионизационный механизм исключен. Докладчик
казал на два случая, требующие дополнительного исследования: медленный обмен
H_3 с D_2O (Вестон и Бигельейзен) и H_2O с D_2O (В. В. Воеводский); однако для послед-
его Кварт нашел неизмеримо быстрый обмен.

Д. Н. К у р с а н о в (Москва) привел новые данные, подтверждающие его пред-
авление о механизме обмена насыщенных углеводородов с D_2SO_4, идущем лишь при
аличии третичного углерода в молекуле. При этом путем перенесения реакционного
ентра обмениваются все атомы водорода в цепи до места включения в нее четвертич-
ого углерода. Обмен идет по цепному механизму с инициированием цепей карбониевым
оном, образующимся при окислении третичного углерода. Этот механизм подтвер-
дается сходством спектров третичных R_3CH и R_3COH в D_2SO_4, где нельзя ожидать
икакого другого общего соединения, кроме иона R_3C^+. Стефенсен и сотр. предлагают
ругой механизм перенесения реакционного центра, по которому в обмене участвуют
се атомы углерода, кроме третичного. Однако триметилгептан с D в третичном поло-
ении обменивает его с H_2SO_4. Обмен также идет с третичными H в 1,3,5-триметилцикло-
ксане, где исключена изомеризация. В докладе приведены примеры облегчения об-
ена в результате σ—π-сопряжения (например, обмен α— H в энантоле и отсутствие его
 триметилуксусном альдегиде) и подавления обмена в случаях, где σ—π-сопряжение
одавлено конкуренцией с π—π-сопряжением.

Я. К. Сыркин (Москва) рассмотрел механизм обмена в соединениях типа ROH. В растворах он не связан с диссоциацией и не требует ее. Докладчик предполагае промежуточное образование тримолекулярного комплекса (I) за счет водородных связей

```
R              R
  \           /
   O — H --- O
   ¦         |
   ¦         |
   H — O --- H
       |
       R
```

(I)

Для константы равновесия реакции его образования $3ROH = (ROH)_3$ расчет дае

$$K_{\text{равн}} = 10^{-9} \exp (900 / RT).$$

Для потенциального барьера перехода водорода в водородных связях методом моле кулярных орбит вычисляется верхний предел 25 ккал/моль, что близко к величин экспериментально найденной И. П. Грагеровым и А. И. Бродским в бензингидроне, г барьер повышен из-за перестройки многих связей при переходе водорода. Наоборо в комплексе (I) барьер сильно снижен сопряжением трех электронов, движущихся поле шести ядер («квазибензол»). С этой поправкой для скорости обмена вычисляетс

$$k = \frac{kT}{h} K_{\text{равн}} \exp (-E / RT) = 10^4 \exp (-6000 / RT),$$

что обеспечивает наблюдаемый очень быстрый обмен.

Докладчик отмечает, что в образовании водородных связей свободные электро ные пары не существенны, так как необходимая небольшая энергия в нескольк ккал/моль может быть доставлена дипольными взаимодействиями.

Н. Д. Соколов (Москва) указал на несостоятельность чисто электростатич ской концепции водородной связи. Квантовомеханический расчет приводит к вывод о слабой донорно-акцепторной связи между H и B в комплексе RA—H . . . . BR обусловленной неподеленной электронной парой, наличие которой докладчик, в пр тивоположность Я. К. Сыркину, считает необходимым для образования водородно связи. При переходе протона от A к B связь усиливается и имеет максимальную эне гию в ионе HBR_1^+. Этот переход возможен лишь в полярных растворителях благода сольватации образующихся ионов. Если цепочка, образуемая водородными связям замкнута, то переход водорода не связан с образованием ионов и может происходи также в неполярных растворителях или в газовой фазе. Этим объясняются, наприме реакции переноса протонов в бензоле, для которых раньше предполагали диссоциаци на ионы. Учет направленных валентностей и отталкивания атомов O приводит к вывод об энергетической невыгодности четверного комплекса, предложенного А. И. Бро ским как одного из вариантов промежуточного комплекса при водородном обме

С. З. Рогинский (Москва) рассмотрел зависимость кинетики обмена от е механизма. Если все атомы водорода, участвующие в обмене, эквивалентны, то, к указал С. З. Рогинский еще в 1940 г., обмен идет по уравнению первого порядка с ко стантой, определяемой концентрациями и видом кинетического уравнения реакци ведущей к обмену. Эти же соотношения применимы к обмену в потоке, если время о мена заменить временем пребывания газа или раствора в реакционном сосуде. И учение обмена в потоке позволяет измерять кинетику очень быстрых обменных реакци Если обменивающиеся атомы водорода не эквивалентны, то получается система ура нений, сложное решение которой может быть упрощено применением тех же методо как при решении уравнений распада в радиоактивном семействе. Последовательнос реакций ступенчатого обмена дает уравнения, определяющие концентрации молек с разными степенями изотопного замещения. При известных условиях практич получаются лишь полностью замещенные продукты. Докладчик отмечает, что кине ческий анализ обмена может помочь выяснению его механизма и был недостаточ использован в ряде исследований по водородному обмену.

В. В. Воеводский (Москва) указал на применение обнаруженного им б строго обмена углеводородных радикалов с D_2 для индикации свободных радикало Этим путем им было показано, что окисление пропана и его крекинг в присутстви NO идут по радикальному механизму. В ряде случаев продукты обмена с D_2 содерж меньше D, чем вычисленное количество для полного обмена. Это удовлетворитель объясняется первичным присоединением D_2 к радикалу, после чего конкурируют реа ции распада с отщеплением HD и с отнятием H второй молекулой, например H_3C $D - D^{\cdot} \rightarrow H_2CD^{\cdot} + HD$ или $H_3C - D - D^{*} + RH \rightarrow CH_3D + HD + R^{\cdot}$.

Г. А. Разуваев (Горький) привел новые данные по изучению участия ра калов в реакциях элементорганических соединений, проводимых в растворител

…ожащих дейтерий. Дифенил, полученный от разложения $P(C_6H_5)_5$ в C_6D_6, содер…D, что указывает на участие фенильного радикала из бензола в его образова… В противоположность этому, фоторазложение дибензилртути в $C_6D_5CH_3$ дает …ий дибензил. Это различие между фенильным и бензильным радикалами исчезает в …кал-ионах: дифенилнатрий так же легко обменивает водород с C_6D_6, как дибензил…ий с $C_6D_5CH_3$. Дибензил, полученный облучением $C_6H_5CH_2J$ в присутствии Cu …H_5CH_3, содержит D вследствие реакции $J^{\cdot} + C_6D_5CH_3 \rightarrow HJ + C_6D_5CH_2^{\cdot}$. В реак… $2C_6H_5CH_2Br + 2Na \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2 + 2NaBr$, проводимой в $C_6D_5CH_3$, получае…дибензил также содержит D, что указывает на промежуточное образование бензил…ия, реагирующего с толуолом.

…Э. К. Скарре (Днепропетровск) нашел, что в янтарной, адипиновой и азелаи…й кислотах обе пары α — H обмениваются с D_2O с разными скоростями, а в солях … различий нет, но кинетическая кривая имеет S-образную форму. Это было им …снено наличием консекутивных реакций обмена и неэквивалентностью четырех …H в кислотах.

…В дополнение к этим основным докладам были сделаны следующие более краткие …щения.

…В. Н. Сеткина (Москва) сообщила, что, в отличие от насыщенных углеводо…в с третичным C, соли карбония обменивают с концентрированной D_2SO_4 лишь …дородные атомы. Здесь (+) — центр карбониевого иона не перемещается по цепи …з соседства карбонила с неподеленной электронной парой на его кислороде. В ме…изме Д. Н. Курсанова существенно участие карбониевого иона, а не его происхож…е, которое может быть не только от окисления. При обмене с $DBr + AlBr_3$ соль …мает H от углеводорода, что ведет также к образованию карбониевого иона. Таким …зом, и этот случай укладывается в рассматриваемый механизм, тогда как кислотно…вная схема не объясняет роли третичного углерода в обмене у насыщенных угле…родов.

…З. Н. Парнес (Москва) привела ряд примеров влияния σ—π-сопряжения …одородный обмен в метильной группе кетонов типа $CH_3 - CO - A$. При наличии …ого конкурирующего сопряжения [например, при $A = N(CH_3)_2$] обмен не идет. …дение NO_2 в бензольное ядро ацетофенона ускоряет обмен, так как уменьшается …ряжение $C = O$ с $C - A$ и увеличивается подвижность метильной группы. Анало…ые соотношения были раньше найдены Г. П. Миклухиным для обмена ацетатов с … Вообще, чем больше электронно-акцепторных свойств A, тем легче идет обмен в …ильной группе. Влияние заместителей на обмен в кетонах симбатно их влиянию на …станту диссоциации замещенных бензойных кислот, что отвечает ионизационному …низму обмена.

…Г. П. Миклухин (Киев) привел дальнейшие примеры влияния σ—π-сопря…ия на обмен. Ацетаты дают по скорости обмена с CH_3COOD ряд, противоположный …у по обмену с D_2O. Это связано с сопряжением: оно создает (—)-заряд на кислороде …уппе $C = O$, что затрудняет образование ониевого иона, через который идет обмен. …логичные явления были найдены для обмена серы в соединениях, содержащих …ппу $C - S$.

…Сообщения вызвали оживленную дискуссию, которая ниже приводится в сильно …ращенном виде.

…Е. А. Шилов (Киев). В сообщениях слишком мало внимания уделено тримоле…ярному донорно-акцепторному механизму. Обмен между пиридином и $ND_3 + ND_2^-$ …жет идти по схеме (II). Этот механизм объясняет большое число опытных данных в …анической химии. Так же недостаточно внимания уделено промежуточным замкну… циклам, в которых перемещение водорода может происходить адиабатически и …ому энергетически выгодно.

$$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}{:}\ \ \text{C}-\text{H} \rightarrow \text{ND}_2^-\ ;\ \ \text{C} \leftarrow \text{D}^+ - \text{ND}_2$$

(II)

…М. И. Темкин (Москва). Характерное отличие ионного механизма — ямка …горбе потенциального барьера. Высота последнего не определяется прочностью …плекса, который, таким образом, не определяет скорости обмена. Хотя большинство …сь склоняется к молекулярному механизму обмена, но влияние диэлектрической …тоянной и ряд других фактов, приведенных А. И. Шатенштейном, указывают на то, … обмен может также идти по ионизационному механизму.

…Я. М. Варшавский (Москва). Окислительный механизм обмена в насыщен…х углеводородах — лишь частный случай для D_2SO_4. Обмен в циклогексане и других …динениях с DF идет в условиях, исключающих окисление. Можно предположить …асыщенных углеводородах образование комплексов с формально пятивалентным

углеродом, подобным обнаруженному недавно в ИФХ АН УССР иону CH_5^+. Наприме[р]
в циклогексане с DF возможен комплекс (III).

$$\left[\begin{array}{ccc} & H_2 & \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \quad D \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ & H_2 & \end{array}\right]^+ F^-$$

(III)

Правильно проводить качественное различие между молекулярным и ионны[м]
механизмом, как это делает А. И. Бродский. Кислотно-основной механизм не охваты[-]
вает всех случаев.

Г. П. Миклухин (Киев). Переход гидридного аниона в сильно кислой ср[е-]
де, требуемый механизмом Д. Н. Курсанова, мало вероятен. Роль окисления мож[но]
было бы подтвердить влиянием добавок окислителей и восстановителей на скорос[ть]
обмена в D_2SO_4. Представления А. И. Бродского о роли свободных электронных п[ар]
должны быть дополнены. При малой электроотрицательности атома X в связи X —
обмен, вероятно, может быть медленным и при наличии свободных электронных па[р].
По предварительным данным обмен в системе $C_6H_5SH + D_2O$ имеет измеримую кинети[ку]
при комнатной температуре. Представления А. И. Шатенштейна следует дополни[ть]
тримолекулярным механизмом.

В. В. Воеводский. Сейчас еще рано говорить об опровержении Кварт[а]
медленного обмена H_2O с D_2O в жидкой фазе. Найденный им быстрый обмен мож[но]
объяснить каталитическим эффектом стенок кюветки спектрофотометра, в котор[ую]
впускались анализируемые пары. В опытах Г. А. Разуваева отличие $(C_6H_5)_2Hg$
$(C_6H_5CH_2)_2Hg$ возможно вызвано тем же «эффектом клетки», которым Шварц объясн[ил]
влияние добавок хинона на состав продуктов распада диацетилперекиси, где также ко[н-]
курируют димеризация радикалов и их взаимодействие с растворителем.

М. И. Кабачник (Москва). Диссоциация кислот может протекать очень б[ы-]
стро. Поэтому в механизме быстрого обмена А. И. Бродского она может также вес[ти]
к обмену одновременно с обменом через молекулярный комплекс. В. В. Воеводски[й],
вероятно, прав в том, что быстрый обмен H_2O с D_2O в парах обязан каталитическом[у]
эффекту. Например, пары Hg сильно катализируют энолизацию в газовой фазе.

Х. С. Багдасарян (Москва). Четверной комплекс, как отметил Н. Д. С[о-]
колов, энергетически невыгоден, если не учтена делокализация электронных пар. П[ри]
ее учете такой комплекс вполне вероятен.

А. И. Шатенштейн. В ряде случаев (например, C_6H_6 в $ND_3 + ND$[...])
обмен идет очень быстро в отсутствие свободных электронных пар, что не согласует[ся]
с классификацией механизмов А. И. Бродского. Не следует сводить ассоциативн[ый]
механизм к электрофильному, так как известно много случаев, когда комплекс обр[а-]
зуется путем нуклеофильного замещения. Основной классификационный призна[к —]
электрофильность или нуклеофильность реагента. Это также не учтено Д. Н. Курсан[о-]
вым, согласно которому (+)— заряд на углероде вызывает подвижность протона
соседней молекуле. На самом деле, в кислой среде этот (+)— заряд должен замедля[ть]
обмен.

А. И. Бродский. Приведенный А. И. Шатенштейном пример с бензолом [не]
опровергает, а подтверждает предложенную концепцию, так как этот обмен идет оче[нь]
быстро лишь в сильноосновной среде и вовсе не идет в D_2O. Суть различий обоих ме[ха-]
низмов не в скорости обмена, а в том, как она зависит от строения, заместителей и к[ис-]
лотности донора. Относительно ассоциативного механизма расхождение вызвано отчас[ти]
терминологическими различиями. В данном случае то, что А. И. Шатенштейн на[зы-]
вает нуклеофильным замещением, было названо электрофильным комплексом. Одна[ко]
нуклеофильное замещение с отщеплением гидридного иона было бы правдоподобн[ым]
при водородном обмене лишь в специальных случаях (высокая концентрация край[не]
сильных щелочей). Относительно четверного комплекса и дискуссии о его энергети[че-]
ской выгодности нужно отметить, что он был приведен лишь как простейший иллюст[ра-]
тивный пример. Вопрос о строении комплекса в докладе не затрагивался. Спор о б[ы-]
стром или медленном обмене H_2O с D_2O сейчас бесполезен, так как он не может бы[ть]
решен без дополнительных опытных данных. В замечаниях Г. П. Миклухина нет эк[с-]
периментальных данных, которые указывали бы на доминирующую роль электр[о-]
отрицательности при наличии свободных и неинертных электронных пар. Замедленн[ый]
обмен в D_2S легко объяснить блокировкой пар при образовании полисульфидных ко[мплексов]

ксов. Сделанное З. Н. Парнес сопоставление влияния заместителей на обмен и на у кислот сомнительно. Подробное сопоставление силы кислоты обнаруживает отствие непосредственной связи между ней и электронно-донорными или акцепторми свойствами заместителей.

Я. К. Сыркин. Действительно, влияние заместителей на ΔH кислот не опреяет их силы, так как она зависит в большой степени и от ΔS. Распад CH_3COOH ионы энергетически очень выгоден, но это — слабая кислота из-за сильно отрицаьного $\Delta S = 22{,}4$. Для получения связи силы кислот со строением нужно изучать яние заместителей на ΔS. Образование четырехчленных и других комплексов лне возможно, и в докладе был рассмотрен шестичленный комплекс лишь потому, в новых работах его часто принимают (диспропорционирование гидразобензола, ролиз ацетилхлорида, реакция трифенилхлорметана с метиловым спиртом и др.). оследнее время преувеличивают роль карбониевого иона в реакциях без достаточных гому оснований. Это относится и к механизмам водородного обмена.

По докладу Н. Д. Соколова нужно отметить, что водород перемещается в водород связи в виде атома, а не протона. Нейтрализация в водном растворе также идет ем переноса электрона, а не протона, а водород переходит от растворителя. Непоенная электронная пара во многих случаях затрудняет образование связи, а не егчает его; поэтому роль свободных пар в водородной связи Н. Д. Соколовым увеличена.

Н. Д. Соколов. Я. К. Сыркин был бы прав, если бы в водородной связи ствительно перемещался атом Н, но из смещений в оптических спектрах видно, что емещается протон, и электронная пара имеет решающее значение в водородной зи. Последняя образуется именно в тех случаях, где возможен перенос протона, и уществование обусловлено таким переносом.

В заключение на Совещании была рассмотрена и принята программа дальнейх исследований по механизму водородного обмена в тех лабораториях, где этот рос изучается.

А. Б.

БИБЛИОГРАФИЯ

Ан. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий и Н. П. Руденко. **По-чение радиоактивных изотопов**, М., Госхимиздат, 1954 г., цена 16 р. 50 к., тир 10 000, отв. редактор А. А. Векслер

Книга Ан. Н. Несмеянова, А. В. Лапицкого и Н. П. Руденко «Получение ра активных изотопов» предназначена, как это следует из предисловия, служить пособи для лиц, изучающих и применяющих радиоактивные изотопы. Наиболее существен частью книги является таблица изотопов со схемами их радиоактивного распада. Т личный материал составляет около трех четвертей книги, и качество его являетс значительной мере решающим при окончательном определении научной ценности цензируемого пособия.

Тем не менее необходимо остановиться на первой части книги, в которой излож некоторые основные сведения по радиохимии и дана сводка основных методов по чения и изолирования радиоактивных изотопов. Эта часть книги явно носит на с печать поспешности и совершенно неудовлетворительного редактирования. Мы о ничимся здесь несколькими примерами, число которых можно было бы умнож без особого труда.

На стр. 11 сказано: «исключение составляет процесс испускания γ-квантов изомерном переходе (энергия γ-квантов мала) и процесс испускания электронов (эн гия электронов меняется от 0 до $\varepsilon_{макс}$), а нейтрино вылетают по отношению к электр под различными углами, при которых энергия отдачи может быть недостаточна разрыва химической связи». Даже если закрыть скобки после слова «углами», а не по $\varepsilon_{макс}$, то все же фразу никак нельзя считать удачной.

На следующей странице, двенадцатой, мы читаем: «Образование электрона внут ней конверсии увеличивает энергию отдачи для Br^{80} до 0,034 eV и на очень ороткое время повышается заряд ядра (*разрядка наша*), вызывает испускание электронов Оже. Решающее влияние оказывает перемеще электронов на более внутренние орбиты и образование благодаря этому иона ра активного ядра». Весь этот абзац написан совершенно неудовлетворительно и спосо лишь ввести в заблуждение неспециалиста.

На стр. 16 без всякого пояснения говорится о процессе (x, x), что, очеви означает тождественность бомбардирующей и вылетающей частицы. Впрочем про (n, n) рассматривается особо. С определением процесса обогащения, данным автор (та же стр. 16), трудно согласиться.

На стр. 19 встречаются стилистически неудачные выражения. Например, «мето соосаждения с изотопным носителем нельзя получить радиоактивный изотоп без сителя» (явный труизм), «количественно это правило выражается законом Х пина» (*разрядка наша*). Странно звучит утверждение, что «вблизи поверхности сорбента собираются ионы определенного знака, а вокруг этого слоя собирается вто слой ионов противоположного знака» (стр. 21).

На стр. 22 указано, что «ε — работа переноса иона из двойного слоя в раствор абсолютной температуре» (!).

Обращаясь к пятой главе книги, трактующей методы получения и выделения диоактивных изотопов, мы прежде всего должны указать на крайне неудобную пользовании систему расположения литературных ссылок, посвященных отдель изотопам, приведенных без всякого порядка в оглавлении параграфов. Таким об зом, читатель далеко не сразу находит нужный ему литературный источник. Кст говоря, некоторые ссылки повторяются под различными номерами несколько раз. Т например, ссылка на статью Панета и Фея [Journ. Chem. Soc. 384 (1936)] фигури под номерами 197 и 215. Точно так же совпадают и ссылки 268 и 274, 316 и 321 и т

Изложение оригинальных работ не во всех случаях проведено должным обра На стр. 31 написано, что «другим способом служит экстракция Ca^{45} из солянокисл раствора (с pH = 8)» (?!). В случае описания методов получения радиомарганца о и тот же химический метод выделения описан дважды. Реакция $Sr^{88}(d, 2n)$ не мо приводить к Y^{91} (стр. 38) — здесь явная опечатка.

Описание метода получения Cs^{131} (стр. 44) дано в искаженном виде. Цезий не ос дается (как это сказано в рецензируемой книге) с гидроокисью лантана.

Основной частью монографии Ан. Н. Несмеянова, А. В. Лапицкого и Н. П. денко безусловно являются таблицы изотопов, составляющие вместе с другими сп вочными материалами немногим более двух третей книги. Потребность в справоч материале по физике и химии ядра чрезвычайно велика. Необычайно быстрое разви

иологических наук, громадное число публикуемых в этой области знания работ ают необходимым непрерывное периодическое переиздание соответствующих справиков и в первую очередь именно таблиц изотопов. Поэтому большую работу, проанную авторами в этом направлении, следует всячески приветствовать. Но и в этой звочной части есть ряд редакционных небрежностей. Не все литературные ссылки яются верными, инициалы и фамилии авторов некоторых работ искажены — доточно указать, что Ю. В. Хольнов трижды цитируется как Ю. В. Холопов (!?).

В схемах распада отсутствуют [например, в случае Pb^{212} (ThB)] соответствующие зания на известные переходы, и наоборот (случай Sb^{124}), указаны γ-линии, присутие которых не подтверждено в ряде работ до 1 января 1954 г. (срок, указанный в отации авторами таблиц).

Есть опечатки и в самом цифровом материале. Список опечаток в конце книги я и достаточно велик, но далеко не полон. Все это лишний раз указывает на слабую акторскую работу.

Таблицы изотопов должны быть переизданы с соответствующими исправлениями, рационально отделить от текстовой части, не имеющей к ним непосредственного ошения, и, может быть, снабдить диаграммой Сегре. В этом случае, подобный справник явится существенным пособием при радиохимических исследованиях.

И. Е. Старик, А. Н. Мурин и В. Д. Нефедов

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Библиография